

POWERED BY Dialog

**Silver halide colour photographic material - comprises at least one red-, green and glue-sensitive silver halide emulsion layer and at least hydroxylamine cpd. as non-photosensitive layer, giving improved colour mixing properties, etc.**

**Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD**

#### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 9068784	A	19970311	JP 95245199	A	19950831	199720	B

**Priority Applications (Number Kind Date):** JP 95245199 A ( 19950831)

#### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 9068784	A		93	G03C-007/392	

#### Abstract:

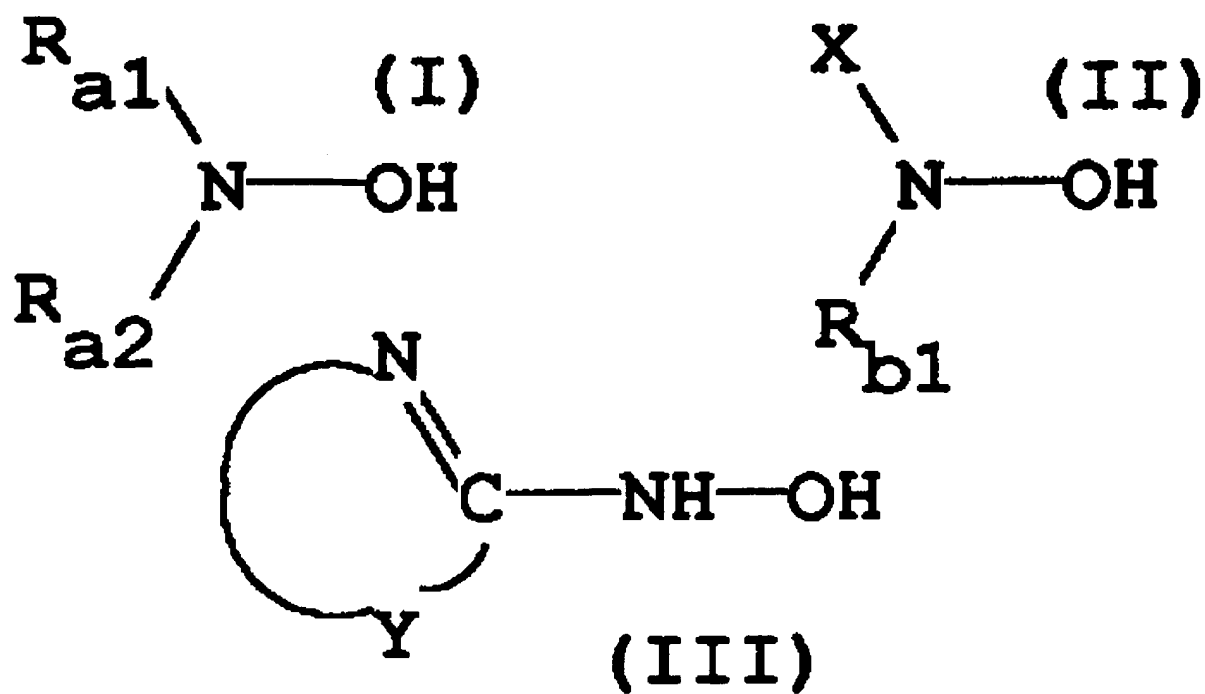
JP 9068784 A

A silver halide (AgX) colour photographic material, contg. at least one red-sensitive, one green-sensitive and one blue-sensitive AgX emulsion layer and at least a non-photosensitive layer on single side of a support, contains: (i) a cpd. of formula (I), (II) or (III); and (ii) a cpd. scavenging an oxidant of a developing agent or its precursor.

In the formulae, Ra1 = alkyl, alkenyl, aryl, acyl, alkylsulphonyl, arylsulphonyl, alkylsulphinyl, arylsulphinyl, carbamoyl, sulphamoyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl; Ra2 = H as Ra1; when Ra1 is alkyl, alkenyl or aryl, Ra2 is acyl, alkylsulphonyl, arylsulphonyl, carbamoyl, sulphamoyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl or Ra1 and Ra2 may combine to form a 5-7 membered ring except for S-triazine ring; X = heterocyclic except for S-triazine ring; Rb1 = alkyl, alkenyl or aryl; X and Rb1 may combine to form a 5-7 membered ring except for a S-triazine ring; Y = non-metallic atom gp. forming a 5-membered ring with -N=C or non-metallic atom. gp. forming 6-membered ring with -N=C and the terminal of Y linking with C atom in -N=C= is -N(Rc1)-, -C(Rc2)-, -C(Rc4)=, -O- or -S- which is linked with the atom in -N=C- at each light hand but the ring does not include S-triazine ring; and Rc1-Rc4 = H or substit..

**ADVANTAGE** - The photographic material has improved colour-mixing resistance and a colour stain-preventing ability.

Dwg.0/0



Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 11245161

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-68784

(43) 公開日 平成9年(1997)3月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/392			G 0 3 C 7/392	A
1/00	G A P		1/00	G A P E
7/00	5 1 0		7/00	5 1 0
	5 2 0			5 2 0
	5 3 0			5 3 0
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 93 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-245199

(22) 出願日 平成7年(1995)8月31日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 御林 慶司

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 石井 善雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】

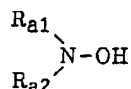
【課題】 本発明によれば、混色防止能が改良され、且つ色汚染防止能が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料が提供できる。

【解決手段】 少なくとも1層に、特定のヒドロキシルアミン系化合物もしくはヒドロキサム酸系化合物及び現像主薬酸化物をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料。

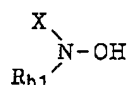
# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の一方の側に、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層のそれぞれ少なくとも1層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも1層に一般式(A-I)、一般式(A-II)ま

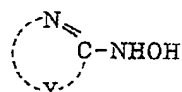
一般式(A-I)



一般式(A-II)



一般式(A-III)



一般式(A-I)において、 $R_{a1}$ はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アルキル又はアリールスルフィニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表わし、 $R_{a2}$ は水素原子または $R_{a1}$ で示した基を表わす。ただし、 $R_{a1}$ がアルキル基、アルケニル基またはアリール基の時、 $R_{a2}$ はアシル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アルキル又はアリールスルフィニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基である。 $R_{a1}$ と $R_{a2}$ が互いに結合して、5～7員環を形成しても良い、但し、S-トリアジン環を形成することはない。一般式(A-I)において、XはS-トリアジン環を除くヘテロ環基を表わし、 $R_{b1}$ はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表わす。Xと $R_{b1}$ が互いに結合して、5～7員環を形成しても良い、但し、S-トリアジン環を形成することはない。一般式(A-III)において、Yは-N=C-とともに5員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。Yはさらに-N=C-基とともに6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、かつ-N=C-基の炭素原子と結合するYの末端が $-N(R_{c1})-$ 、 $-C(R_{c2})(R_{c3})-$ 、 $-C(R_{c4})=$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ の中から選択された基(各基の左側で-N=C-の炭素原子と結合する)を表わす。但し、S-トリアジン環を形成することはない。 $R_{c1} \sim R_{c4}$ は各々水素原子または置換基を表わす。

【請求項2】 該乳剤層を有する側と支持体を挟んで反対側に、磁性体粒子を含む磁気記録層を有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。特に、現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体の現像主薬酸化体との反応活性を高め、混色防止能が向上し、また、色汚染防止能が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

たは一般式(A-III)から選ばれる化合物、及び現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

### 【化1】

### 【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料、特に、撮影用カラー感材においては、感光材料の製造後から撮影、現像までの間に様々の環境に長期間置かれるため、この経時期間中に写真性能の変動がなく、現像仕上り品質が一定で、安定した感光材料であることが要望されている。これを改良するものとして、特定のヒドロキシルアミン系化合物を写真感光層に使用することが知られている。例えば、米国特許第4,339,515号および同第4,330,606号に記載がある。しかしながら、これら特許はいずれもカプラーと現像主薬酸化体のカップリング反応によって生成した色画像の保存性を改良するが、混色防止能及び色汚染防止能がいまだ不十分であった。

【0003】 また、特開昭59-162546号公報には潜像の保存性が特定のヒドロキシルアミン系化合物と活性ビニル基を有する化合物との併用により改良されることが、同59-97134号公報には、平板状ハロゲン化銀粒子からなる乳剤と併用することにより、カプリーが低下することがそれぞれ開示されている。しかし、やはり混色防止能及び色汚染防止能がいまだ不十分であった。

【0004】 一方、現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体が、例えば、特開平5-2249号公報に記載され、これら化合物に係る特許出願は数多くなされている。また、これらの化合物は混色防止剤あるいはステイン防止剤と呼称され、異なる感性性層間の好ましくない混色や色汚染を防止するための1つの手段として各種感光材料に実用化されている。しかしながら、混色や色汚染防止能が充分でないために混色や色汚染が生じたり、あるいはこれら化合物の使用量を増大しなければその目的を達成できないなどによって、画質はいまなお改良しなければならないのが現状である。さらにこれら化合物の使用は、化合物によっては、混色や色汚染防止能を発現したのち着色物を生成したり、感材製造中あるいは感材の保存中に性能が劣化したり、ハロゲン化銀乳剤をカプラーなどの問題を有して、その使用に大きな制限を受けているのが実状である。

### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体の現像主薬酸化体との反応活性を高め、混色防止能および色汚染防止能を向上し、色再現性が優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、上記現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体の現像主薬酸化体との反応活性を高め、混色および色汚染防止能を向上し、画質を改良するには、感光材料を構成する支持体上の少なくとも1層に特定のヒドロキシルアミン系化合物を使用し、かつ、現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体を使用したハロゲン化銀カラー写真感光材料によつ

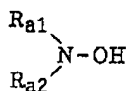
て達成できることを見出し、本発明の完成に至った。即ち、本発明は、

(1) 支持体的一方の側に、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層のそれぞれ少なくとも1層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも1層に一般式(A-I)、一般式(A-II)または一般式(A-III)から選ばれる化合物、及び現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

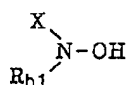
【0007】

【化2】

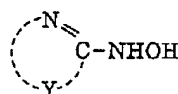
一般式(A-I)



一般式(A-II)



一般式(A-III)



【0008】一般式(A-I)において、 $R_{a1}$ はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アルキル又はアリールスルフィニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表わし、 $R_{a2}$ は水素原子または $R_{a1}$ で示した基を表わす。ただし、 $R_{a1}$ がアルキル基、アルケニル基またはアリール基の時、 $R_{a2}$ はアシル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アルキル又はアリールスルフィニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基である。 $R_{a1}$ と $R_{a2}$ が互いに結合して、5〜7員環を形成しても良い、但し、S-トリアジン環を形成することはない。一般式(A-II)において、XはS-トリアジン環を除くヘテロ環基を表わし、 $R_{b1}$ はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表わす。Xと $R_{b1}$ が互いに結合して、5〜7員環を形成しても良い、但し、S-トリアジン環を形成することはない。一般式(A-III)において、Yは-N=C-とともに5員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。Yはさらに-N=C-基とともに6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、かつ-N=C-基の炭素原子と結合するYの末端が-N( $R_{c1}$ )-、-C( $R_{c2}$ )( $R_{c3}$ )-、-C( $R_{c4}$ )=、-O-、-S-の中から選択された基(各基の左側で-N=C-の炭素原子と結合する)を表わす。但し、S-トリアジン環を形成することはない。 $R_{c1} \sim R_{c4}$ は各々水素原子または置換基を表わす。

【0009】(2) 該乳剤層を有する側と支持体を挟んで反対側に、磁性体粒子を含む磁気記録層を有することを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0010】上記(1)の態様においては、支持体上の一方の側に赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層をそれぞれ少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料の少なくとも1層に一般式(A-I)〜

(A-III)から選ばれる化合物および現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体を含有するカラー感材である。この様な特定の一般式(A-I)〜(A-III)で表される化合物を、現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体と組み合わせて使用することにより、現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体の発色現像液中での反応活性を高めることができ、これによって混色や色汚染防止能が向上し、画質を改良するというものである。

【0011】好ましい態様(2)は、上記乳剤層とは支持体を挟んで反対側に、磁性体粒子を含む磁気記録層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料である。これにより、感光材料に磁気記録層を付与することで連続処理の発色現像液中での前記現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体の反応活性の低下を防止でき、より高い反応活性を保持でき、本発明の目的を達成する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について順次詳しく説明する。一般式(A-I)〜(A-III)で表わされる化合物をさらに詳細に説明する。本発明にいうアルキル基とは、直鎖、分岐、環状のアルキル基であり、置換基を有していてもよい。一般式(A-I)において、 $R_{a1}$ はアルキル基(好ましくは炭素数1〜36のアルキル基で例えばメチル、エチル、i-プロピル、シクロプロピル、ブチル、イソブチル、シクロヘキシル、t-オクチル

ル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、ベンジル)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~36のアルケニル基で例えば、アリル、2-ブテニル、イソプロペニル、オレイル、ビニル)、アリール基(好ましくは炭素数6~40のアリール基で例えばフェニル、ナフチル)、アシル基(好ましくは炭素数2~36のアシル基で例えばアセチル、ベンゾイル、ピバロイル、 $\alpha$ -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル、(3-シクロヘキセン-1-イル)-カルボニル、ミリストイル、ステアロイル、ナフトイル、m-ペンタデシルベンゾイル、

(5-ノルボルネン-2-イル)カルボニル、イソニコチノイル)、アルキル又はアリールスルホニル基(好ましくは炭素数1~36のアルキル又はアリールスルホニル基で例えばメタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキル又はアリールスルフィニル基(好ましくは炭素数1~40のアルキル又はアリールスルフィニル基で例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル)、カルバモイル基(N-置換カルバモイル基をも含み、好ましくは炭素数1~40のカルバモイル基で例えばN-エチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N-ブチル-N-フェニルカルバモイル)、スルファモイル基(N-置換スルファモイル基をも含み、好ましくは炭素数1~40のスルファモイル基で例えばN-メチルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル、N-シクロヘキシル-N-フェニルスルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~36のアルコキシカルボニル基で例えばメトキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、イソアミルオキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル)またはアリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~40のアリールオキシカルボニル基で、例えばフェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル)を表わす。 $R_{a2}$ は水素原子または上記 $R_{a1}$ で示した基を表わす。

【0013】一般式(A-II)において、Xのヘテロ環基は環構成原子として窒素原子、イオウ原子、酸素原子またはリン原子の少なくとも一つ有する5~7員環状のS-トリアジン環(1,3,5-トリアジン環)を除くヘテロ環を形成する基であり、ヘテロ環の結合位置(1価基の位置)は好ましくは炭素原子であり、例えば1,2,4-トリアジン-3-イル、ピリジン-2-イル、ピラジニル、ピリミジニル、プリニル、キノリル、イミダゾリル、1,2,4-トリアゾール-3-イル、ベンズイミダゾール-2-イル、チエニル、フリル、イミダゾリジニル、ピロリニル、テトラヒドロフリル、モルホリニル、フォスフィノリン-2-イルを表わす。 $R_{b1}$ は上記一般式(A-I)の $R_{a1}$ におけるアルキル基、アルケニル基またはアリール基と同じ意味を表わす。

【0014】一般式(A-III)において、Yは-N=C-とともに5員環を形成するのに必要な非金属原子群(例えば形成される環基がイミダゾリル、ベンズイミダゾリル、1,3-チアゾール-2-イル、2-イミダゾリン-2-イル、プリニル、3H-インドール-2-イル)を表わす。Yはさらに-N=C-基とともに6員環を形成するのに必要な非金属原子群であって、かつ-N=C-基の炭素原子と結合するYの末端が-N( $R_{c1}$ )-、-C( $R_{c2}$ )( $R_{c3}$ )-、-C( $R_{c4}$ )=、-O-、-S-の中から選択された基(各基の左側で-N=C-の炭素原子と結合する)を表わす。但し、S-トリアジン(1,3,5-トリアジン)環を形成することはない。 $R_{c1} \sim R_{c4}$ は同一でも異なっても良く、水素原子または置換基(例えばアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ハロゲン原子)を表わす。ここで、アルキル基、アルケニル基、アリール基は一般式(A-1)の $R_{a1}$ におけるアルキル基、アルケニル基またはアリール基と同じ意味を表わし、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基のアルキル基、及びアリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基のアリール基も、一般式(A-1)の $R_{a1}$ において説明したものと同じ意味を表す。ハロゲン原子は、例えば塩素、臭素、フッ素原子を表す。Yによって形成される6員環基としては例えばキノリル、イソキノリル、フタラジニル、キノキサリニル、6H-1,2,5-チアジアジン-6-イルが挙げられる。

【0015】一般式(A-I)または(A-II)において $R_{a1}$ と $R_{a2}$ 、Xと $R_{b1}$ が互いに結合して5~7員環を形成しても良く、例えばスクシニミド環、フタルイミド環、トリアゾール環、ウラゾール環、ヒダントイン環、2-オキソ-4-オキサゾリジノン環が挙げられる。但し、S-トリアジン環を除く。一般式(A-I)~(A-III)で表わされる化合物の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。これらの置換基としては例えばアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、ヒドロキシアミノ基などが挙げられる。

【0016】一般式(A-I)において、 $R_{a2}$ が水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基であり、かつ $R_{a1}$ がアシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基であるものが好ましく、さ

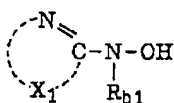
らに好ましくは、 $R_{a2}$ がアルキル基、アルケニル基であり、かつ $R_{a1}$ がアシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基である化合物である。 $R_{a2}$ がアルキル基で、かつ $R_{a1}$ がアシル基であるものが最も好ましい。

【0017】一般式(A-II)において、 $R_{b1}$ はアルキル基、アルケニル基のものが好ましく、アルキル基のものはさらに好ましい。一方、一般式(A-II)は下記一般式(A-II-1)で表わされるものが好ましい。

【0018】

【化3】

一般式(A-II-1)



【0019】一般式(A-II-1)において、 $R_{b1}$ は一般式(A-II)の $R_{b1}$ を表わし、 $X_1$ は $-C=N-$ とともに5~6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。一般式(A-II-1)で表わされる化合物のうち、 $X_1$ が5~6員ヘテロ芳香環を形成する場合がより

好ましい。但し、S-トリアジン環を形成することはない。

【0020】一般式(A-III)で表わされる化合物のうち、Yが5員環を形成するのに必要な非金属原子群である場合が好ましく、 $-N=C-$ 基の炭素原子と結合するYの末端原子が窒素原子である場合さらに好ましい。但し、S-トリアジン環を形成することはない。Yがイミダゾリン環を形成する場合が最も好ましい。このイミダゾリン環はベンゼン環で縮環されていてもよい。

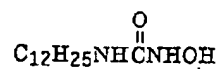
【0021】一般式(A-I)~(A-III)で表わされる化合物のうち、化合物の炭素数の総和が15以下のものは添加層以外の層にも作用させる点で好ましく、逆に化合物の炭素数の総和が16以上のものは添加層にのみ作用させる目的で好ましい。一般式(A-I)~(A-III)で表わされる化合物のうち、一般式(A-I)、

(A-II)で表わされるものが好ましく、より好ましくは一般式(A-I)で表わされるものである。以下に本発明の一般式(A-I)~(A-III)で表わされる化合物の具体例を挙げるが、これによって本発明が制限されることはない。

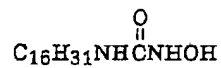
【0022】

【化4】

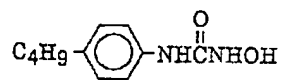
A-1



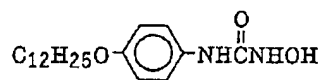
A-2



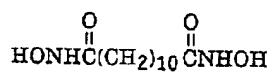
A-3



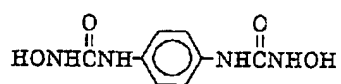
A-4



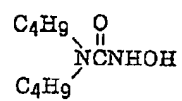
A-5



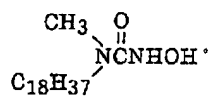
A-6



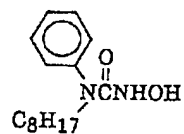
A-7



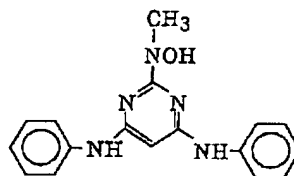
A-8



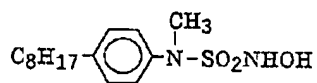
A-9



A-10



A-11

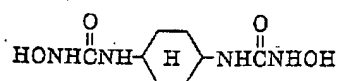


【0023】

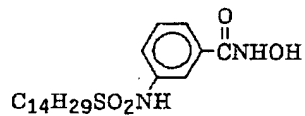
【化5】



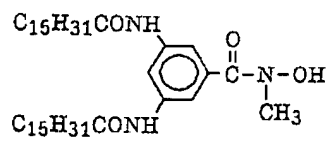
A-12



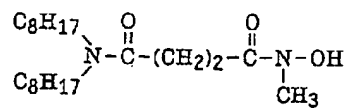
A-13



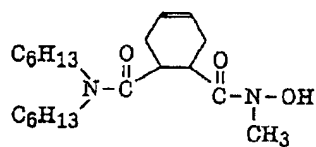
A-14



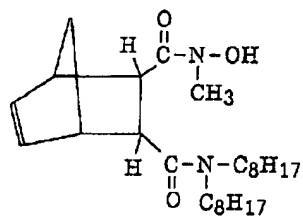
A-15



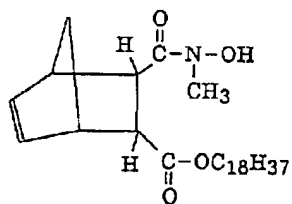
A-16



A-17



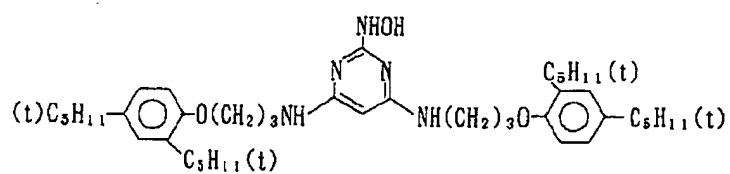
A-18



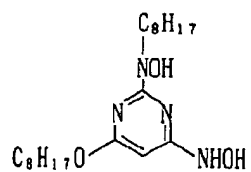
【0024】

【化6】

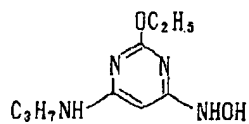
A-19



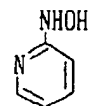
A-20



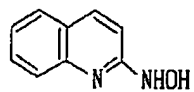
A-21



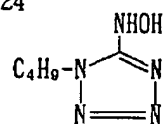
A-22



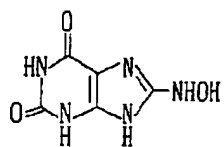
A-23



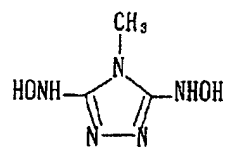
A-24



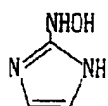
A-25



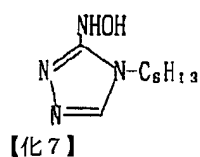
A-26



A-27



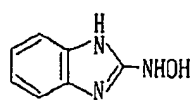
A-28



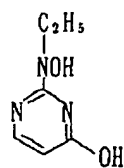
【0025】

【化7】

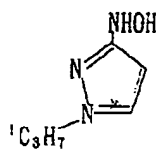
A-29



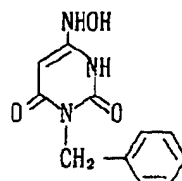
A-30



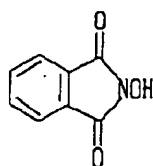
A-31



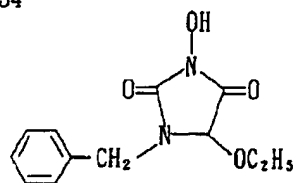
A-32



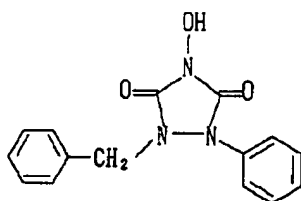
A-33



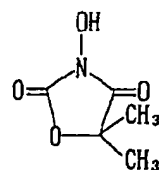
A-34



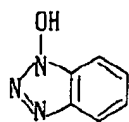
A-35



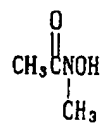
A-36



A-37



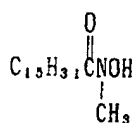
A-38



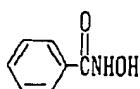
【0026】

【化8】

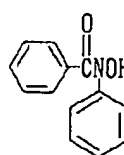
A-39



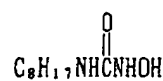
A-40



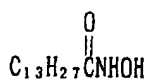
A-41



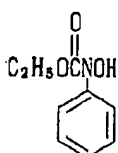
A-42



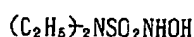
A-43



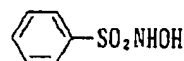
A-44



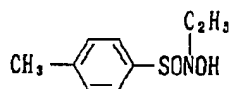
A-45



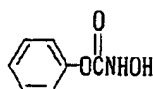
A-46



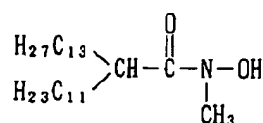
A-47



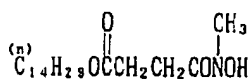
A-48



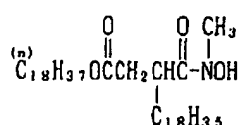
A-49



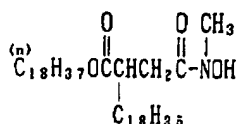
A-50



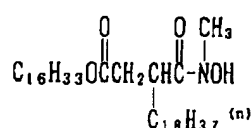
A-51



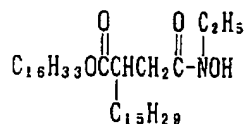
A-52



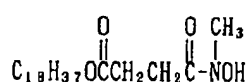
A-53



A-54



A-55



【0027】これらの化合物と、前記一般式 (A-I) ~ (A-III) との対応関係は、以下の通り。

一般式 (A-I) : A-1 ~ A-9, A-11 ~ A-18, A-33 ~ A-55。

一般式 (A-II) : A-10, A-20, A-30。

一般式 (A-III) : A-19, A-21 ~ A-29, A-31, A-32。

本発明のこれらの化合物は、J. Org. Chem., 27, 4054 (1962), J. Amer. Chem. Soc., 73, 2981 (1951), 特公昭 49-10692 号等に記載の方法またはそれに準じた方法によって容易に合成することができる。本発明におい

て、一般式 (A-I) ~ (A-III) で表される化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒または、これらの混合溶媒に溶解して添加しても、乳化分散により添加してもよい。更に、乳剤調製時にあらかじめ添加してもよい。水に溶解する場合、pH を高くまたは低くした方が、溶解度が上がるものについては、pH を高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。本発明において、一般式 (A-I) ~ (A-III) で表される化合物のうち2種類以上を併用しても良い。たとえば、水可溶性のものと油溶性のものを併用することは、写真性能上有利である。化合物 (A-I) ~ (A-III)

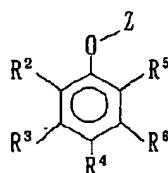
の塗布量は、1層当り0.1～200mg/m<sup>2</sup>が好ましい。0.5～150mg/m<sup>2</sup>がより好ましく、1～100mg/m<sup>2</sup>がさらに好ましい。これら化合物の使用は、ハロゲン化銀感光性層または非感光性層の少なくとも1層であるが、複数の層に同一化合物を用いてもよく、また、異なる化合物をそれぞれの感光性層または非感光性層に使用してもよい。非感光性層は、例えば、中間層、コロイド銀含有イエローフィルター層、AH層、保護層のいずれの層にも使用することができる。

【0028】本発明においては、一般式(A-I)～(A-III)で表される化合物は、油性化合物で非拡散性化合物を使用することが、添加層での効果を発現する上で好ましい。この油性で非拡散性の化合物は後述する現像主薬酸化体をスカベンジしうる化合物もしくはその前駆体が含有する同一層に使用することが特に好ましい。更に、水溶性の一般式(A-I)～(A-III)で表される化合物を油性で非拡散性の化合物と併用してもよい。

【0029】本発明の一般式(A-I)～(A-III)で表される化合物を後述する現像主薬酸化体をスカベンジしうる化合物もしくはその前駆体とを併用することにより、現像主薬酸化体をスカベンジしうる化合物もしくはその前駆体の発色現像液中での反応活性を高めることができ、これによって混色や色汚染の防止能が向上し、画質特に色再現性を改良でき本発明の目的を達成できる。

【0030】次に、本発明の現像主薬酸化体をスカベンジし得る化合物もしくはその前駆体について説明する。本発明に用いられる上記化合物は、好ましくは下記一般式[S-I]～[S-II]で表わされる化合物である。

一般式[S-I]  
【0031】  
【化9】



【0032】式[S-I]においてR<sup>2</sup>ないしR<sup>6</sup>は同じでも異なってもよく、水素原子又はベンゼン環に置換可能な基である。ただし、R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のうち少なくともひとつはヒドロキシ基、スルホンアミド基又はカルボンアミド基である。Zは水素原子又はアルカリ条件下で脱保護可能な保護基である。R<sup>2</sup>ないしR<sup>6</sup>、OZは共同で環を形成してもよい。

【0033】一般式[S-II]  
(Cou p) - (Time)<sub>a</sub> - (Sc)  
式[S-II]において、Cou pは発色現像主薬酸化体との反応により-(Time)<sub>a</sub> - (Sc)を放出し得るカプラー残基を表わし、TimeはCou pから放出

された後、Scを放出することができるタイミング基を表わし、ScはCou pもしくはタイミング基から放出された後、実質的に発色現像過程に不活性である残基もしくは発色現像主薬酸化体を酸化還元反応またはカップリング反応によりスカベンジし得る発色現像主薬酸化体のスカベンジャーを表わし、aは0または1を表わす。

【0034】以下、式[S-I]について更に詳細に説明する。式[S-I]においてR<sup>2</sup>ないしR<sup>6</sup>で表わされる置換基の好ましい例としては、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素)、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、アルキル基(炭素数1ないし30の直鎖状、分岐状または環状のもので、例えばメチル、sec-オクチル、t-オクチル、ヘキサデシル、シクロヘキシル)、アルケニル基(炭素数2ないし30のもので、例えばアリル、1-オクテニル)、アルキニル基(炭素数2ないし30のもので、例えばプロパルギル)、アラルキル基(炭素数7ないし30のもので、例えば1,1-ジメチル-1-フェニルメチル、3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニルメチル)、アリール基(炭素数6ないし30のもので、例えばフェニル、ナフチル)、ヘテロ環基(酸素、窒素、硫黄、リン、セレン、又はテルルを少なくともひとつ含む3員ないし12員環のもので、例えばフルフリル、2-ピリジル、モルホリノ、1-テトラゾリル、2-セレナゾリル)、アルコキシ基(炭素数1ないし30のもので、例えばメトキシ、メトキシエトキシ、ヘキサデシロキシ、イソプロポキシ、アリロキシ)、アリーロキシ基(炭素数6ないし30のもので、例えばフェノキシ、4-ノニルフェノキシ)、アルキルチオ基(炭素数1ないし30のもので、例えばブチルチオ、ドデシルチオ、2-ヘキシルデシルチオ、ベンジルチオ)、アリールチオ基(炭素数6ないし30のもので、例えばフェニルチオ)、カルボンアミド基(炭素数2ないし30のもので、例えばアセタミド、2-(2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシ)ブタンアミド、ベンズアミド、3,5-ビス(2-ヘキシルデカンアミド)ベンズアミド)、スルホンアミド基(炭素数1ないし30のもので、例えばメタンスルホンアミド、4-(2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシ)ブタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、4-ドデシロキシベンゼンスルホンアミド)、ウレイド基(炭素数2ないし30のもので、例えばN'-オクタデシルウレイド、N'-[3-(2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシ)プロピル]ウレイド、N'-(4-シアノフェニル)ウレイド、N'-(2-テトラデシロキシフェニル)ウレイド)、アルコキシカルボニルアミノ基(炭素数2ないし30のもので、例えばベンジロキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ)、アリーロキシカルボニルアミノ基(炭素数7ないし30のもので、例えばフェノキシカルボニルアミノ)、アシロキシ基(炭素数2ないし30のもので、例えばアセトキシ、ジクロ

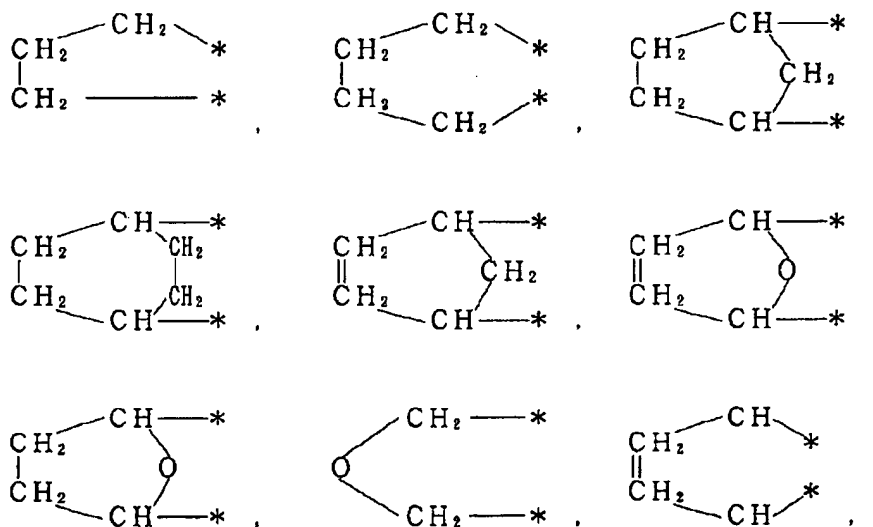
ロアセトキシ、4-オキソペンタノイルオキシ、2-(2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)ヘキサノイルオキシ、ベンゾイルオキシ、ニコチノイルオキシ)、スルファモイルアミノ基(炭素数1ないし30のもので、例えばN'-ベンジル-N'-メチルスルファモイルアミノ、N'-フェニルスルファモイルアミノ)、スルホニルオキシ基(炭素数1ないし30のもので、例えばメタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ)、カルバモイル基(炭素数1ないし30のもので、例えばN-ドデシルカルバモイル、N-[3-(2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)プロピル]カルバモイル、N-[2-クロロ-5-(1-ドデシロキシカルボニルエチロキシカルボニル)フェニル]カルバモイル)、スルファモイル基(炭素数0ないし30のもので、例えばエチルスルファモイル、ヘキサデシルスルファモイル、4-(2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)ブチルスルファモイル、フェニルスルファモイル)、アシル基(炭素数2ないし30のもので、例えばアセチル、オクタデカノイル、ベンゾイル)、スルホニル基(炭素数1ないし30のもので、例えばメタンスルホニル、オクタデカンスルホニル、ベンゼンスルホニル、4-ドデシルベンゼンスルホニル)、アルコキシカルボニル基(炭素数2ないし30のもので、例えばエトキシカルボニル、ドデシロキシカルボニル、ベンジロキシカルボニル)、アリ-ロキシカルボニル基(炭素数7ないし30のもので、

例えばフェノキシカルボニル)があげられる。これらの基は、これまで述べた基で更に置換されていてもよい。

【0035】次に、式[S-I]のZについて説明する。Zは水素原子又はアルカリ条件下で脱保護可能な保護基である。Zの保護基の例としては、アシル基(例えばアセチル、クロロアセチル、シクロアセチル、ベンゾイル、4-シアノベンゾイル、4-オキソペンタノイル)、オキシカルボニル基(例えばエトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、4-メトキシベンジルオキシカルボニル)、カルバモイル基(例えばN-メチルカルバモイル、N-(4-ニトロフェニル)カルバモイル、N-(2-ピリジル)カルバモイル、N-(1-イミダゾリル)カルバモイル、さらに特開昭59-197037号、同59-201057号、同59-108776号、米国特許第4, 473, 537号に記載されている保護基があげられる。OZ、R<sup>2</sup> ないしR<sup>6</sup> で共同して環を形成する場合、好ましくはOZとR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup> 又はR<sup>6</sup>とOZが結合して、飽和あるいは不飽和の4ないし8員からなる炭素環もしくはヘテロ環を形成するものである。この場合、例えば以下のものがあげられる。ここで\*印は式[S-I]のベンゼン環に結合する位置を表わす。

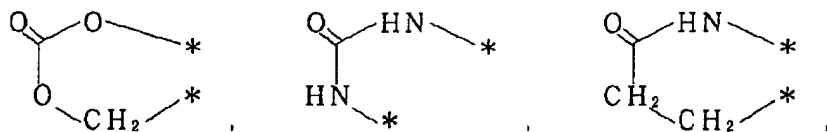
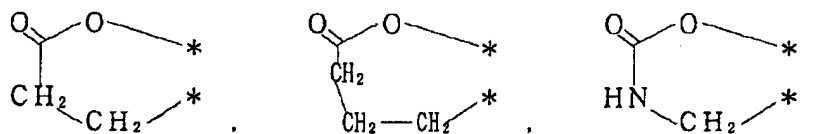
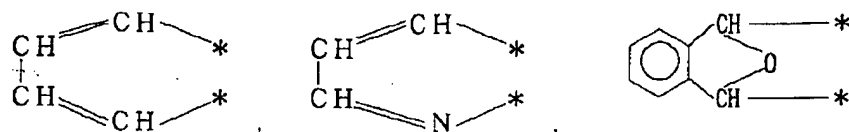
【0036】

【化10】



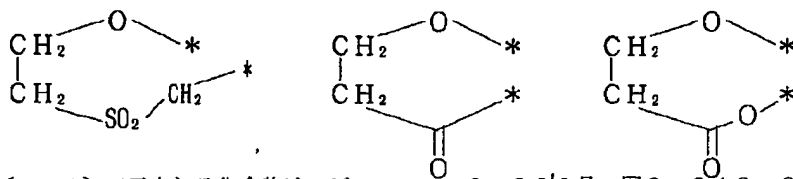
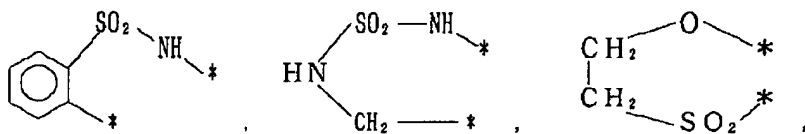
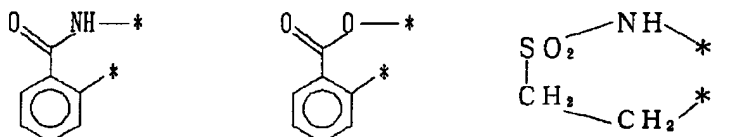
【0037】

【化11】



【0038】

【化12】



【0039】式〔S-I〕で示される化合物は、ビス体、トリス体、オリゴマー又はポリマーなどを形成してもよい。式〔S-I〕の $R^2$ ないし $R^6$ の有する炭素数の合計は8以上が好ましい。

【0040】本発明による式〔S-I〕で示される化合物は以下に示す特許及びそこで引用された特許に記載された方法及びそれに準ずる方法によって合成することができる。モノアルキル置換ヒドロキノンが米国特許第2,360,290号、同2,419,613号、同2,403,721号、同3,960,570号、同3,700,453号、特開昭49-106329号、同50-156438号に、ジアルキル置換ヒドロキノンが、米国特許第2,728,659号、同2,73

2,30'0号、同3,243,294号、同3,700,453号、特開昭50-156438号、同53-9528号、同53-55121号、同54-29637号、同60-55339号に、ヒドロキノンスルホネート類が、米国特許第2,701,197号、特開昭60-172040号、同61-48855号、同61-48856号に、アミドヒドロキノン類が、米国特許第4,198,239号、同4,732,845号、特開昭62-150346号、同63-309949号に、電子吸引性基を有するヒドロキノン類が、特開昭55-43521号、同56-109344号、同57-22237号、同58-21249号に記載されている。

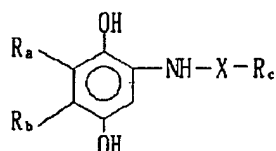
【0041】その他、米国特許第4, 447, 523号、同4, 525, 451号、同4, 530, 899号、同4, 584, 264号、同4, 717, 651号、特開昭59-220733号、同61-169845号、特公昭62-1386号、西独特許第2, 732, 971号や米国特許第4, 474, 874号、同4, 476, 219号、特開昭59-133544号それに米国特許第2, 710, 801号、同2, 816, 028号、同4, 717, 651号、特開昭57-17949号、同61-169844号、特開平1-134448号、同1-134449号、同1-206337号、同2-64631号、同2-90153号等に記載されている。またハイドロキノンのアルカリブレカーサーとしては、米国特許第4, 443, 537号、特開昭59-108776号に記載がある。

【0042】式〔S-I〕のうち、好ましくは以下に示す式〔S-IA〕である。

一般式〔S-IA〕

【0043】

【化13】



【0044】式中、 $R_a$ 、 $R_b$ は水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシル基、アルキル基、アシルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基を表わし、また $R_a$ と $R_b$ は共同して炭素環を形成しても良い。Xは-CO-又は-SO<sub>2</sub>-を表わす。 $R_c$ はアルキル基、アリール基、複素環基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基を表わす。 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ の炭素数の合計は10以上である。一般式〔S-IA〕の化合物は実質的に無色であり、現像主薬とのカップリング反応により色像を形成することはない。

【0045】一般式〔S-IA〕で表わされる化合物についてさらに詳細に説明する。式中、 $R_a$ 、 $R_b$ は水素原子、ハロゲン原子（例えば塩素、臭素等）、スルホ基、カルボキシル基、アルキル基（例えばメチル、ペンタデシル、*t*-ヘキシル）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ）、アルコキシ基（例えばメトキシ、ブトキシ）アリールオキシ基（例えばフェノキシ）、アルキルチオ基（例えばオクチルチオ、ヘキサデシルチオ）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ）、スルホニル基（例えばドデカンスルホニル、*p*-トルエンスルホニル）、アシル基（例えばアセチル、ベンゾイル）、カルバモイル基（例えばN、N-ジブチルカルバモイル）、スルファモイル基（例えばN、N-ジ

エチルスルファモイル）を表わし、また $R_a$ と $R_b$ は共同して炭素環を形成してもよい。Xは-CO-または-SO<sub>2</sub>-を表わす。 $R_c$ はアルキル基（例えばヘプタデシル、1-ヘキシルノニル、1-(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピル）、アリール基（例えばフェニル、3, 5-ビス(2-ヘキシルデカンアミド)フェニル、3, 4-ビス(ヘキサデシロキシカルボニル)フェニル、2, 4-ビス(テトラデシロキシ)フェニル）、複素環基（例えば2, 6-ジヘキシロキシピリジン-4-イル、N-テトラデシルピロリジン-2-イル、N-オクタデシルピペリジン-3-イル）、シクロアルキル基（例えば3-デカンアミドシクロヘキシル、3-{(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブタンアミド}シクロヘキシル）、アルコキシ基（例えばヘキサデシルオキシ）、アリールオキシ基（例えば4-*t*-オクチルフェノキシ）、アミノ基（例えばオクタデシルアミノ）を表わす。 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ の炭素数の合計は10以上である。

【0046】一般式〔S-IA〕の化合物はビス体、トリス体あるいは重合体等を形成していても良い。一般式〔S-IA〕において、 $R_a$ 、 $R_b$ として好ましい置換基は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基であり、これらのうち水素原子、ハロゲン原子、アルキル基である場合がさらに好ましく、水素原子である場合が最も好ましい。一般式〔S-IA〕におけるXとしては、-CO-である場合が比較的好ましい。一般式〔S-IA〕において $R_c$ として好ましい置換基はアルキル基、アリール基であり、これらのうちアリール基である場合が最も好ましい。一般式〔S-IA〕において $R_c$ がアリール基である場合、そのアリール基へさらに置換する置換基としては、一般に知られているアリール環上の置換基であれば特に限定はないが、次に挙げる置換基が比較的好ましい。即ちハロゲン原子、アルキル基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基である。また、アリール基へさらに置換する置換基としてはスルホ基、カルボキシル基等を含まない基である場合が好ましい。これら水溶性基が存在すると、感材の保存性に悪影響を与えることがあるからである。

【0047】本発明で使用する化合物は写真感材の色汚染、色カブリ防止剤として用いることもその一つの目的であるから、化合物自身が着色していたり、あるいは現像処理過程で色像を形成したりすることは写真感材の良好な色再現を妨げ、その目的に反することになる。従って第1に、本発明の化合物は実質的に無色である。実質的に無色であるとは、ここでは400nmから700nmに至る可視波長域に、モル吸光係数5000以上の吸収をもたないことを言う。また第2に、本発明で使用する化合物は分子内に、カラー現像主薬の酸化体とカップリング反応して色像を形成することが知られているカブ



ラー残基（例えばアシルアセトアニリド残基、5-ピラゾロン残基、1-ナフトール残基）を持たず、現像処理過程でカップリング反応により色像を形成することはない。

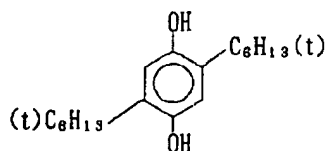
【0048】本発明の一般式〔S-I A〕表わされる化合物のアルカリ不安定プレカーサーとは、一般式〔S-I A〕において、そのハイドロキノ骨格の1位および4位の水酸基部分が、アルカリ条件下で解裂しうる保護基を有する化合物を言う。保護基としては、アシル基（例えば、アセチル基、クロルアセチル基、ベンゾイル基、エトキシカルボニル基、等）、β-離脱しうる基（例えば、2-シアノエチル基、2-メタンスルホニル

エチル基、2-トルエンスルホニルエチル基、等）が代表例として挙げられる。これら本発明の一般式〔S-I A〕で表わされる化合物およびそのアルカリ不安定プレカーサーは、米国特許第2,701,197号、特公昭59-37497号、特開昭59-202465号、などに記載されている方法に準じて容易に合成することができる。以下、一般式〔S-I〕で示される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

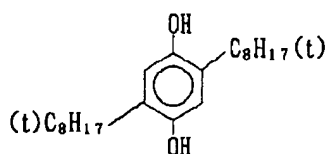
【0049】

【化14】

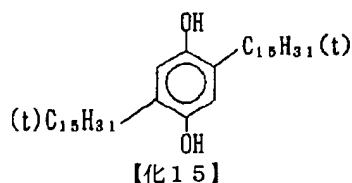
(1)



(2)



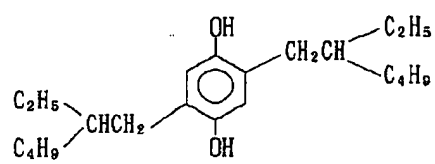
(3)



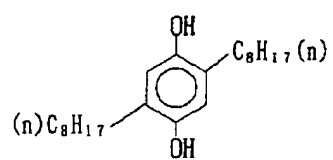
【0050】

【化15】

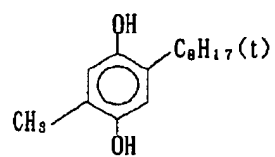
(4)



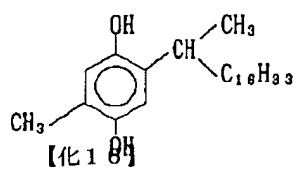
(5)



(6)

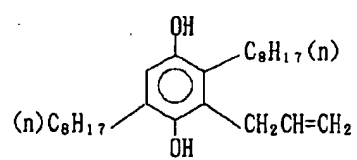


(7)

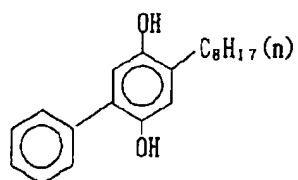


【0051】

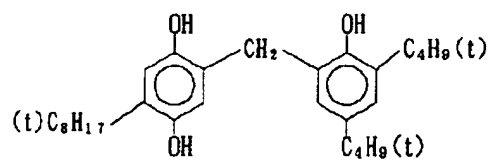
( 8 )



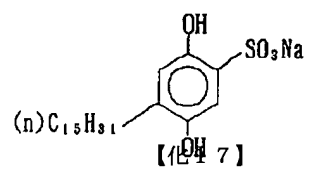
( 9 )



( 1 0 )

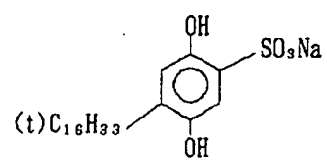


( 1 1 )

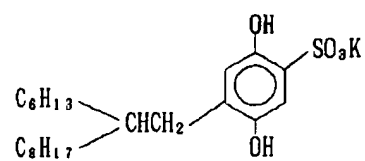


【 0 0 5 2 】

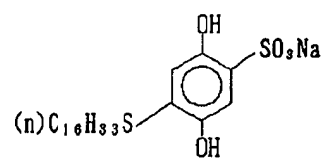
(12)



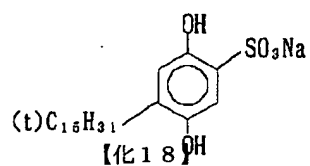
(13)



(14)

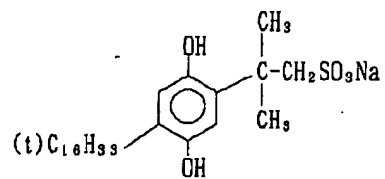


(15)

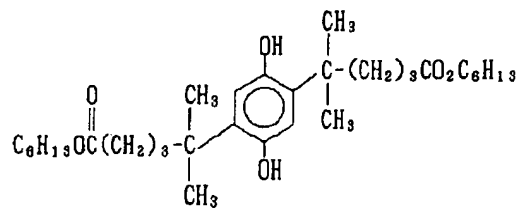


【0053】

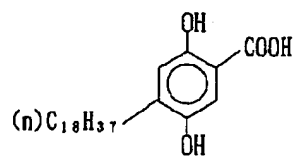
(16)



(17)



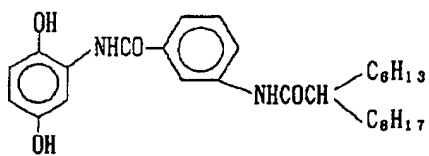
(18)



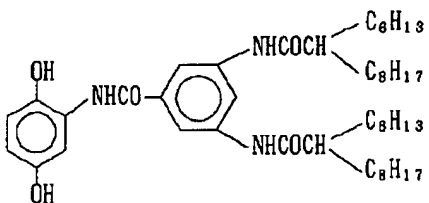
【0054】

【化19】

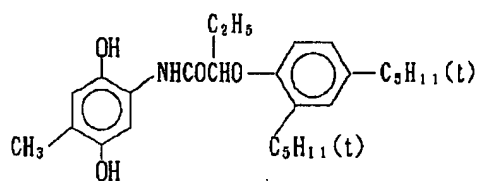
(19)



(20)



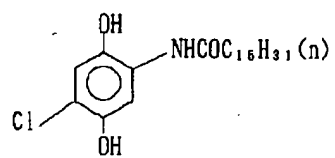
(21)



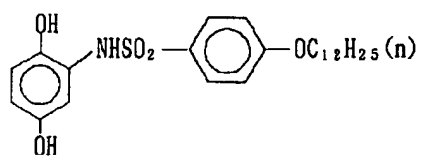
【0055】

【化20】

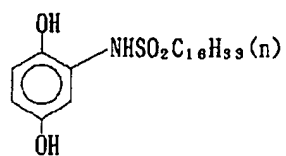
( 2 2 )



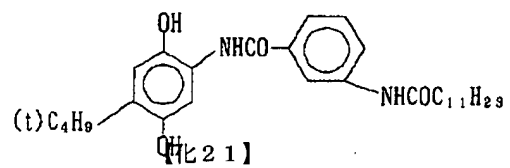
( 2 3 )



( 2 4 )

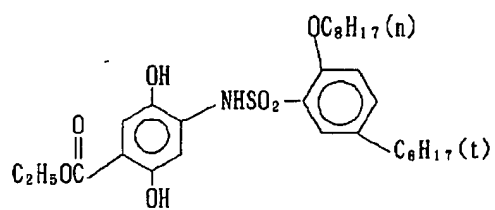


( 2 5 )

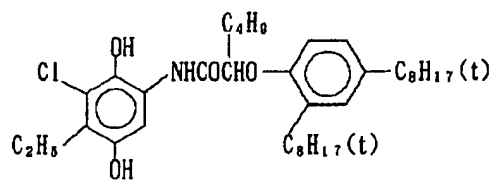


【 0 0 5 6 】

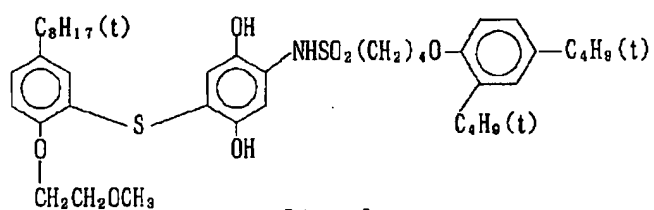
(26)



(27)



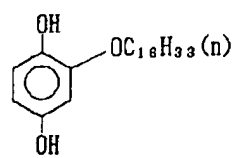
(28)



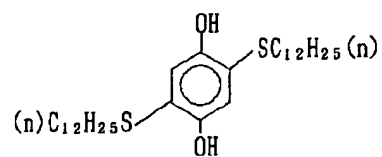
【0057】

【化22】

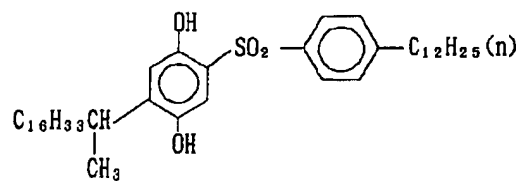
( 2 9 )



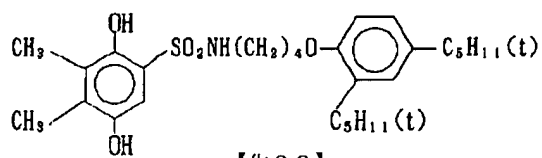
( 3 0 )



( 3 1 )



( 3 2 )

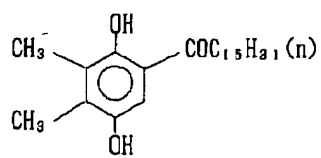


【 0 0 5 8 】

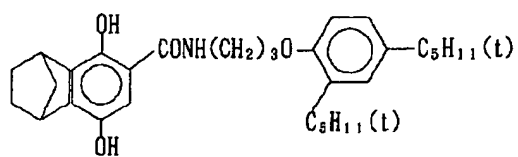
【化 2 3】



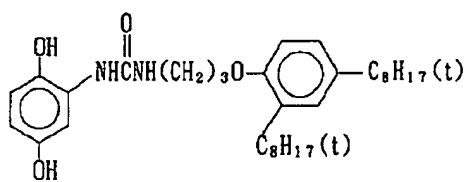
( 3 3 )



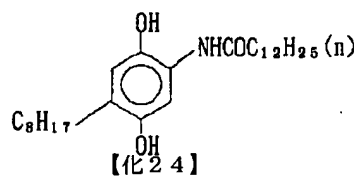
( 3 4 )



( 3 5 )



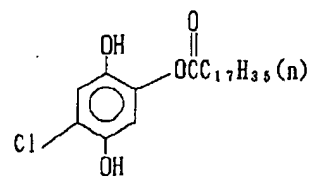
( 3 6 )



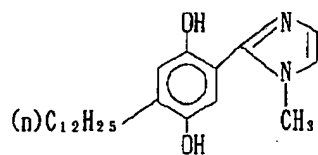
【 0 0 5 9 】

【 化 2 4 】

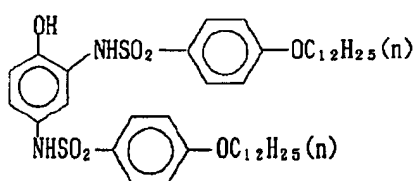
(37)



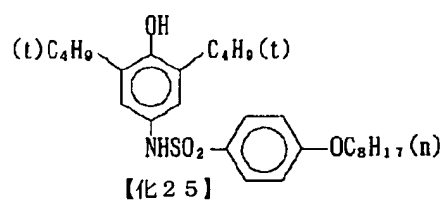
(38)



(39)

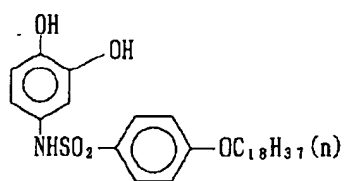


(40)

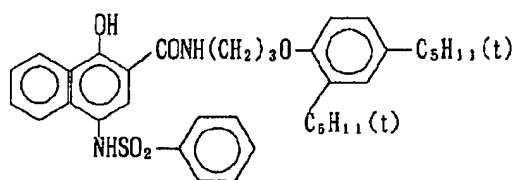


【0060】

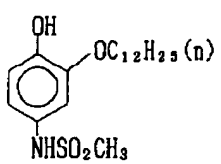
( 4 1 )



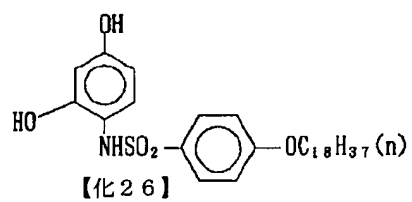
( 4 2 )



( 4 3 )

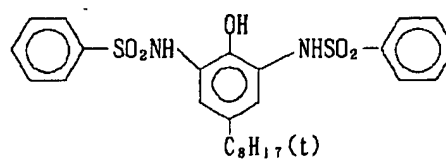


( 4 4 )

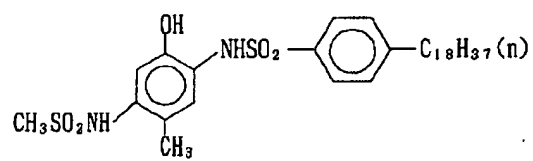


【 0 0 6 1 】

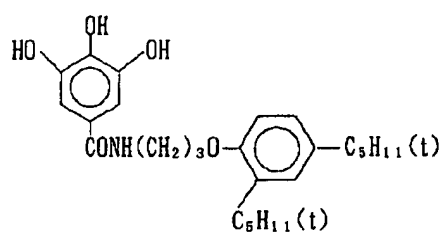
( 4 5 )



( 4 6 )



( 4 7 )

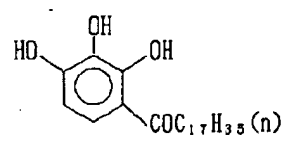


【 0 0 6 2 】

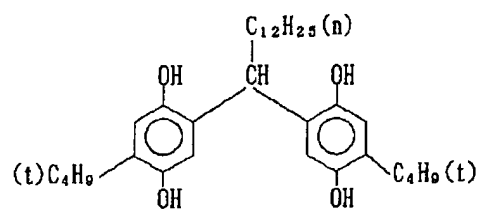
【 化 2 7 】



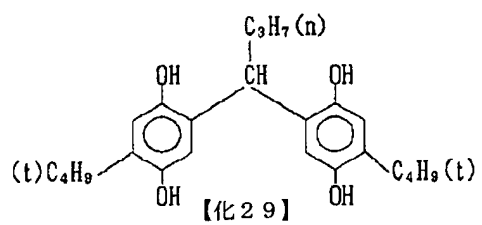
(52)



(53)



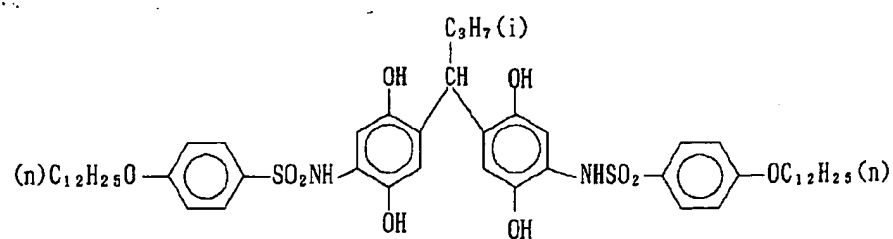
(54)



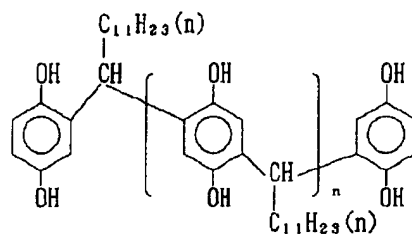
【0064】



(58)



(59)

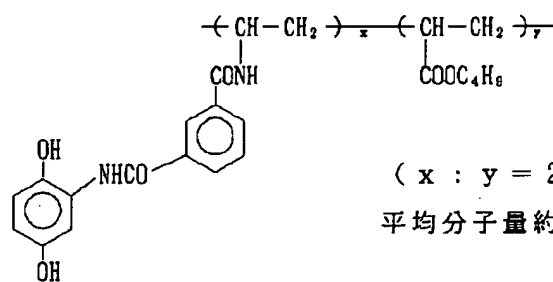


(n の平均値 3.0)

【0066】

【化31】

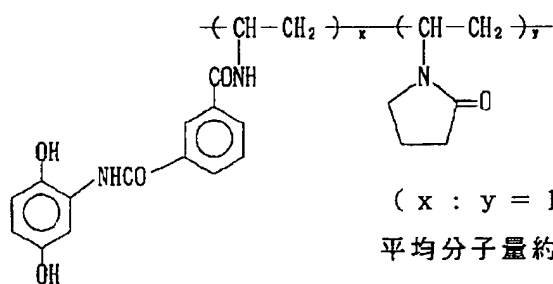
(60)



(x : y = 2 / 5)

平均分子量約20,000)

(61)



(x : y = 1 / 1)

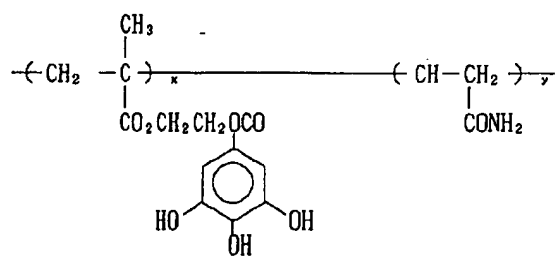
平均分子量約23,000)

【0067】

【化32】



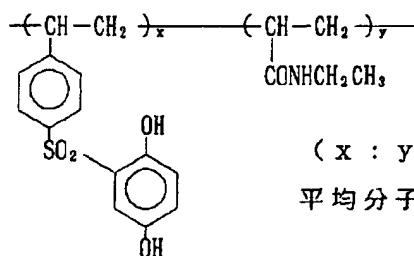
(62)



(x : y = 1 / 2

平均分子量約15,000)

(63)



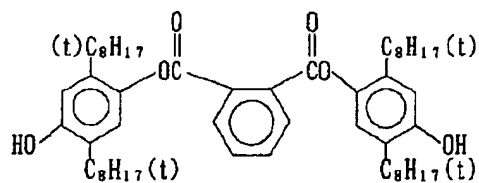
(x : y = 1 / 2.5

平均分子量約23,000)

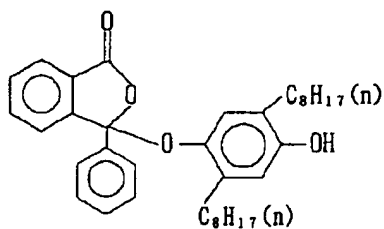
【0068】

【化33】

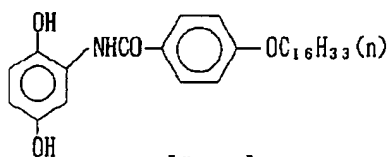
(64)



(65)



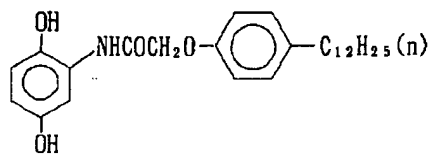
(66)



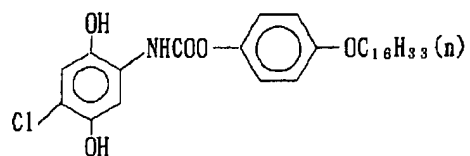
【0069】

【化34】

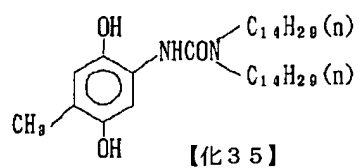
(67)



(68)



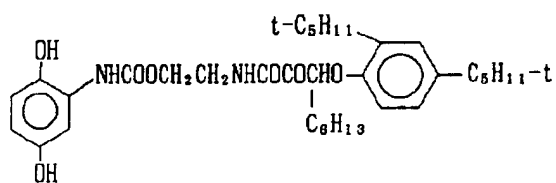
(69)



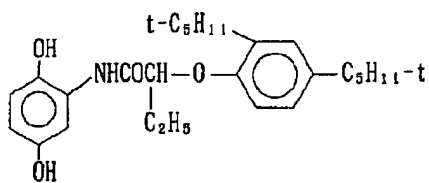
【0070】

【化35】

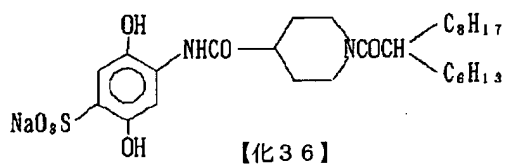
(70)



(71)



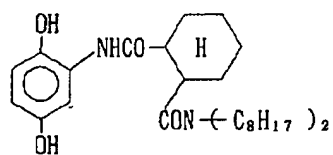
(72)



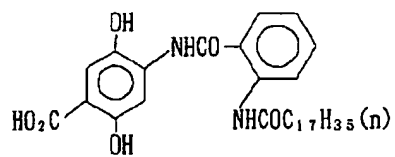
【0071】

【化36】

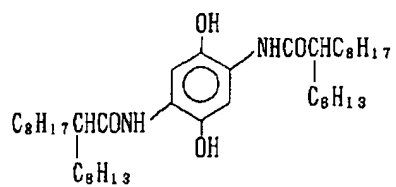
(73)



(74)

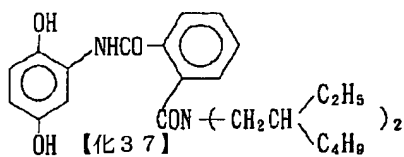


(75)

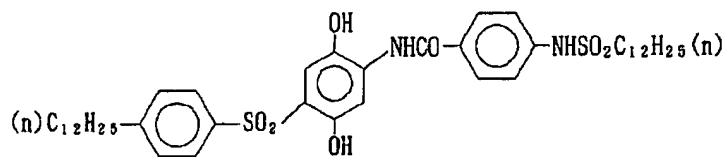


(76)

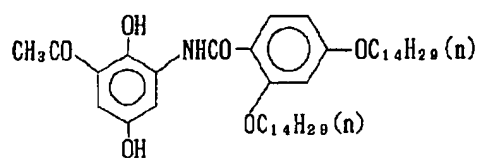
【0072】



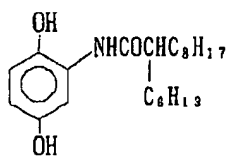
(77)



(78)



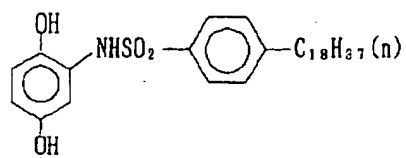
(79)



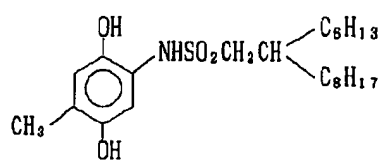
【0073】

【化38】

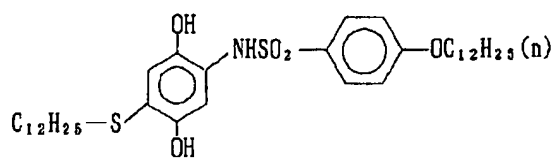
(80)



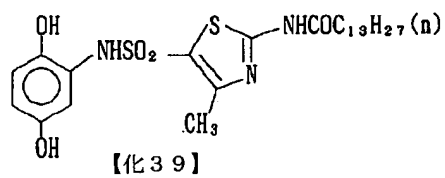
(81)



(82)



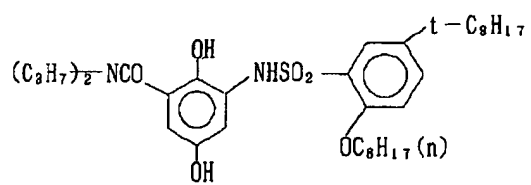
(83)



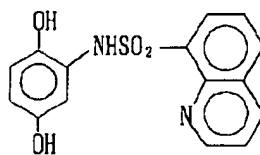
【0074】

【化39】

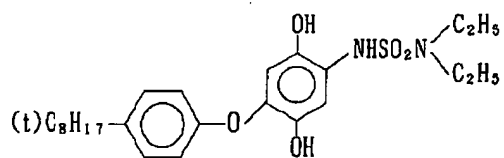
( 8 4 )



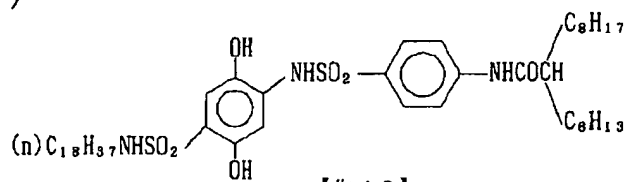
( 8 5 )



( 8 6 )



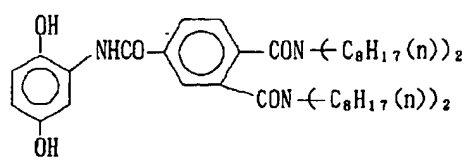
( 8 7 )



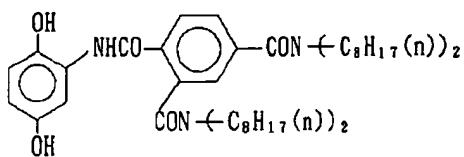
【 0 0 7 5 】

【 化 4 0 】

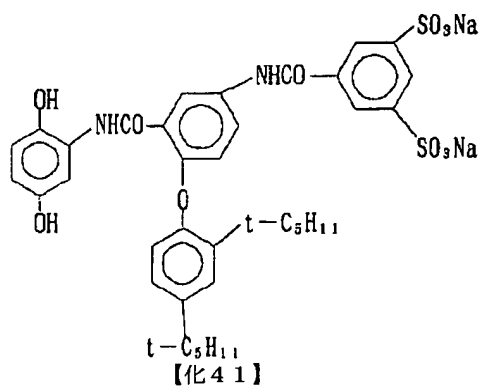
( 8 8 )



( 8 9 )

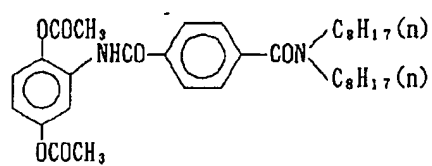


( 9 0 )

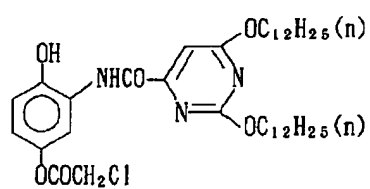


【 0 0 7 6 】

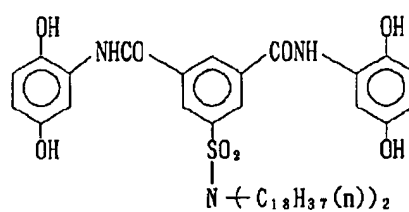
( 9 1 )



( 9 2 )



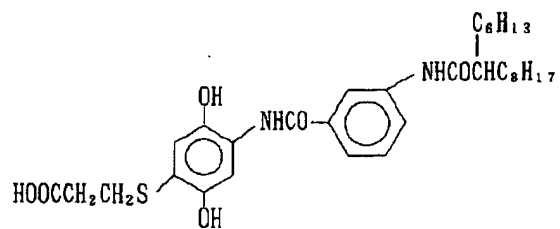
( 9 3 )



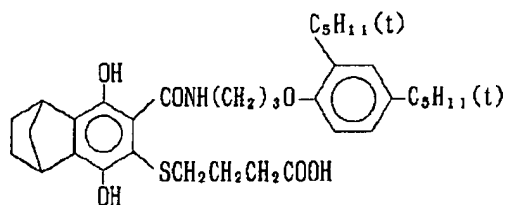
【 0 0 7 7 】

【 化 4 2 】

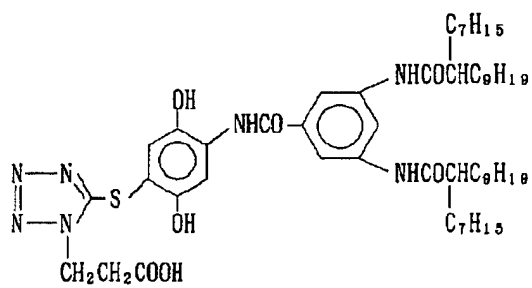
(94)



(95)



(96)

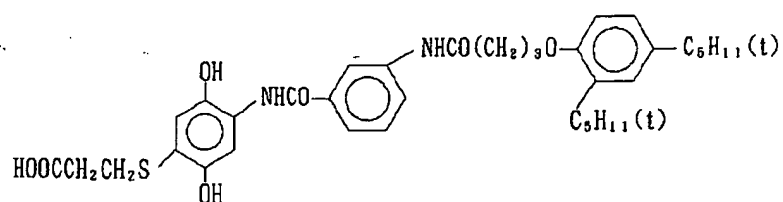


【0078】

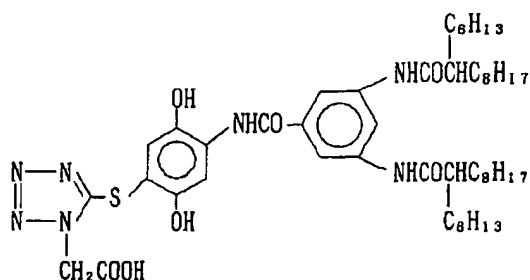
【化43】



(97)



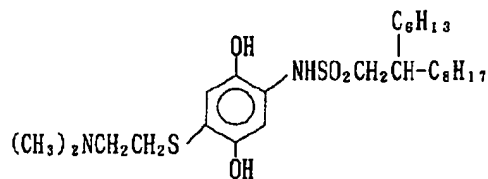
(98)



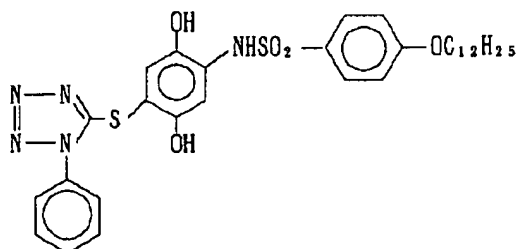
【0079】

【化44】

(99)



(100)

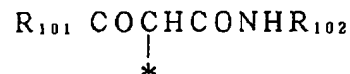


【0080】次に、式〔S-II〕についてさらに詳細に説明する。式〔S-II〕におけるCoupで表わされるカプラー残基とは減色法カラー写真に使用することのできる公知のカラーカプラーであり、これらはイエローカプラー残基、マゼンタカプラー残基、シアンカプラー残基または実質的に無色のカプラー残基である。好ましくは下記一般式〔K-I〕～〔K-X〕で表わされるカプラー残基である。

一般式〔K-I〕

【0081】

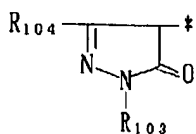
【化45】



【0082】一般式〔K-II〕

【0083】

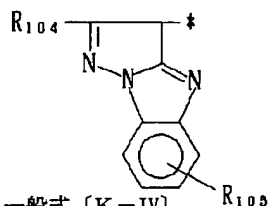
【化46】



【0084】一般式〔K-III〕

【0085】

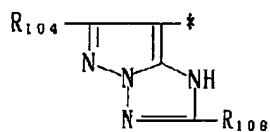
【化47】



【0086】一般式〔K-IV〕

【0087】

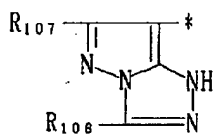
【化48】



【0088】一般式〔K-V〕

【0089】

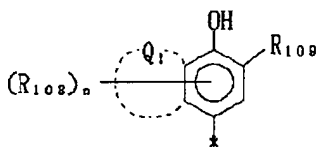
【化49】



【0090】一般式〔K-VI〕

【0091】

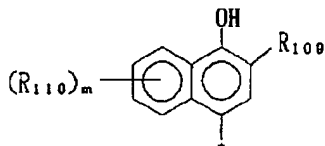
【化50】



【0092】一般式〔K-VII〕

【0093】

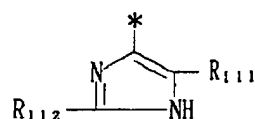
【化51】



【0094】一般式〔K-VIII〕

【0095】

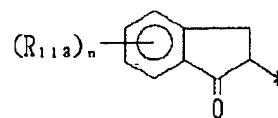
【化52】



【0096】一般式〔K-IX〕

【0097】

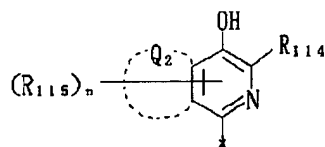
【化53】



【0098】一般式〔K-X〕

【0099】

【化54】



【0100】上記一般式〔K-I〕における $R_{101}$ はアルキル基、アリール基、アリールアミノ基を表わし、 $R_{102}$ はアリール基、アルキル基を表わす。上記一般式〔K-II〕における $R_{103}$ はアルキル基、アリール基を表わし、 $R_{104}$ はアルキル基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、フェニルウレイド基、アルキルウレイド基、ヘテロ環基を表わす。上記一般式〔K-III〕における $R_{104}$ は一般式〔K-II〕における $R_{104}$ と同義であり、 $R_{105}$ はアシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を表わす。上記一般式〔K-IV〕及び〔K-V〕における $R_{106}$ はアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル基、スルホニル基、シアノ基を表わし、 $R_{107}$ はアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリールアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルウレイド基、アリールウレイド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基を表わす。上記一般式〔K-VI〕における $R_{108}$ はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基を表わし、 $R_{109}$ はアシルアミノ基、アルキルウレイド基、アリールウレイド基を表わし、 $Q_1$ は5～7員のヘテロ環を形成してもよい原子を表わす。

【0101】上記一般式〔K-VII〕における $R_{109}$ はカルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基を表わし、 $R_{110}$ はアミノ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、スルホンアミ

ド基を表わす。上記一般式〔K-VIII〕における $R_{111}$ はアリール基を表わし、 $R_{112}$ はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アニリノ基、アミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基を表わす。上記一般式〔K-IX〕における $R_{113}$ はニトロ基、アシルアミノ基、コハク酸イミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基を表わす。上記一般式〔K-X〕における $R_{114}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルウレイド基、アリールウレイド基、カルバモイル基、スルファモイル基を表わし、 $R_{115}$ はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基を表わし、 $Q_2$ は5～7員環を形成してもよい原子を表わす。また、上記一般式〔K-VI〕、〔K-IX〕及び〔K-X〕における $n$ は0～2の整数を表わし、一般式〔K-VII〕における $m$ は0または1の整数を表わす。

【0102】さらに、上記記載の各基は、無置換もしくは置換基を有するものの両方を含み、置換基を有する場合、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン酸基、アルキル基、アルコキシ基、カルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環基等から任意に選択される基である。上記各一般式において、 $R_{101} \sim R_{115}$ の耐拡散性もしくは拡散性の賦与は、使用目的に応じて任意に選ぶことがで

きるが、通常の耐拡散性を有する画像形成カプラーの場合、 $R_{101} \sim R_{115}$ の炭素原子数の総和は10～60が好ましく、さらに好ましくは15～40である。一方、発色現像により生成する色素が処理中に感光材料のなかを適度に移動する拡散性色素形成カプラーの場合、 $R_{101} \sim R_{115}$ の炭素原子数の総和は15以下が好ましく、より好ましくは10以下、さらに好ましくは8以下である。この場合には、該 $R_{101} \sim R_{115}$ の置換基として、少なくとも1つのカルボキシル基、スルホン酸基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基を有することが好ましい。

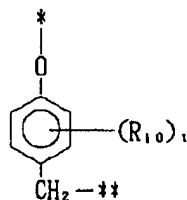
【0103】なお、実質的に無色のカプラー残基とは、発色現像において色素形成後、感光材料から該色素が処理液中に流出するか、処理液中の成分と反応して該色素が漂白されるか、発色現像主薬の酸化体とカップリング反応するが、ロイコ体のままとどまっているかあるいは発色現像主薬の酸化体とカップリングして生成した色素の可視域における分子吸光係数が低いために実質的に無色の生成物を与えるものを意味する。これらはそれぞれ、流出性色素形成カプラー、漂白性色素形成カプラー、Weiss型カプラー、無呈色カプラーとして知られている。 $*$ は $-(Time)_a-(Sc)$ と結合する位置を表わす。本発明において、 $Coup$ で表わされるカプラー残基は、好ましくは拡散性の流出性色素形成カプラーである。

【0104】上記一般式〔S-II〕において、 $-(Time)_a-$ で表わされるタイミング基について説明する。タイミング基は公知のタイミング基を利用することができるが、好ましくは $(T-1) \sim (T-7)$ で示されるタイミング基を用いることができる。 $*$ は $(Coup)$ と、 $**$ は $(Sc)$ と各々結合する。

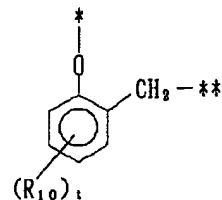
【0105】

【化55】

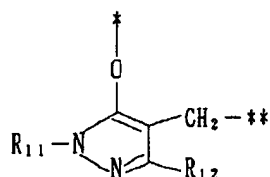
(T-1)



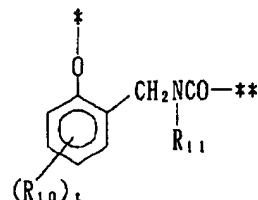
(T-2)



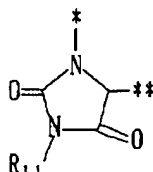
(T-3)



(T-4)



(T-5)



(T-6)



【0106】ここで、式中 $R_{10}$ 、 $R_{12}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アニリノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、シアノ基、ニトロ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アリール基、カルボキシ基、スルホ基、シクロアルキル基、アルカンスルホニル基、アリールスルホニル基またはアシル基を表わし、 $R_{11}$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、シクロアルキル基または芳香族基を表わし、 $t$ は1または2を表わし、 $t$ が2のときは $R_{10}$ どうして縮合環を形成してもよい。 $a$ は0または1の整数である。本発明においては好ましくは $a$ が0である。したがって、この時一般式〔S-II〕は〔Coup〕-〔Sc〕で表わされる。次に、一般式〔S-I〕における-〔Sc〕について説明する。〔Sc〕は〔Coup〕もしくはタイミング基から放出された後、実質的に発色現像過程に不活性な残基もしくは発色現像主薬酸化体を酸化還元反応またはカップリング反応によりスカベンジし得る発色現像主薬酸化体のスカベンジャーを表わす。実質的に発色現像過程に不活性な残基とは、減色法カラー写真に適用することのできるカラーカプラーのイエローカプラー、マゼンタカプラー、シアンカプラーの

(T-7)



活性位の水素原子1つを、発色現像主薬酸化体とのカップリング反応時に離脱し得る公知の離脱基を挙げることができる。これらの離脱基は拡散性を有していても写真性に無影響であればこれらのものを用いることができるが、これらの離脱基は耐拡散性を賦与しているものが好ましい。

【0107】耐拡散性を有する離脱基とは、離脱基の総炭素原子数が8以上であり、好ましくは10~40である。公知の離脱基としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基、窒素原子で結合する複素環基を挙げることができる。

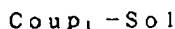
【0108】発色現像主薬酸化体を酸化還元反応によりスカベンジし得るスカベンジャー、〔Sc〕は発色現像主薬酸化体を還元し得る基であり、例えば、“The Theory of the Photographic Process” 第11章 (4th Ed., Macmillan 社, 1977年), Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 17, 875~886 (1978)等に記載された還元剤が好ましく、また現像時にそれら還元剤を放出できる前駆体であってもよい。具体的には、発色現像主薬酸化体と反応するとき、ヒドロキシル基、スルホンアミ

ド基、アミノ基、モノまたはジ置換アミノ基（置換基としてはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール基など）を少なくとも2つ有するアリール基、ヘテロ環基が好ましく、なかでもアリール基が好ましく、特に好ましいのはフェニル基である。このときのScの拡散性、耐拡散性は前記一般式〔K-I〕～〔K-X〕で表わされたカプラーと同様に、目的に応じて任意に選ぶことができるが、好ましくは、耐拡散性を賦与するのが望ましく、炭素原子数の総和は6～40、より好ましくは8～30である。また、Scとして、酸化還元型スカベンジャーを用いるとき、この場合には発色現像主薬酸化体を還元することによってScを再利用することができる。発色現像主薬酸化体をカップリング反応によりスカベンジし得るスカベンジャーであるとき、Scはカプラー残基であり、前述の流出性色素形成カプラーもしくはは無色のカプラー残基を表わす。本発明においては、Scは好ましくは、Couplもしくはタイミング基から放出された後、実質的に発色現像過程に不活性化化合物となる残基である。したがって、本発明の一般式〔S-II〕で表わされる発色現像主薬酸化体のスカベンジャーは、好ましくは、次の一般式〔S-IIA〕で表わされる。

一般式〔S-IIA〕

【0109】

【化56】



【0110】式中、Baill<sub>p1</sub>は先の〔S-II〕のCouplと同義である。Baill<sub>p1</sub>で表わされる耐拡散性付与基としては-O-、-S-、-OCO-、-OSO<sub>2</sub>-、もしくは-CONH-でCouplのカップリング活性位に結合する総炭素原子数8～40の置換されてもよいアルキル基、アリール基または複素環基、及び窒素原子でカップリング活性位に結合する総炭素原子数10～40の置換されてもよい複素環基がある。Baill<sub>p1</sub>の好ましい例として総炭素原子数8～40のアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、複素環オキシ基、複素環チオ基及び窒素原子で結合する複素環基（例えばピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、インドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、スクシンイミド、マレインイミド、フタルイミド、2-ピリドン、4-ピリドン、イミダゾリジン-2、4-ジオン、オキサゾリジン-2、4-ジオン、チアゾリジン-2、4-ジオン、トリアゾリジン-3、5-ジオン、イミダゾリジン-2、4、5-トリオン等から誘導される基）がある。Baill<sub>p1</sub>で表わされるこれらの基は二価もしくはそれ以上の多価の基で互いに結合していてもよくエチレン性ポリマー主鎖にペンダント状に結合していてもよい。この場合前記の炭

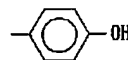
素原子数の範囲外であってもよい。

【0111】Solで表わされる可溶化基は解離可能なヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基またはアミノスルホニル基を含む基であり、この解離可能なヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基またはアミノスルホニル基は直接前記カプラー残基と結合しても、アルキレンもしくはアリーレン等の二価の基を介してカプラー残基と結合しても、またはアルキレン、アリーレン、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>NH-、-CONH-、-COO-、-SO<sub>2</sub>O-、-CO-、-NH-等を複合した二価の基を介してカプラー基と結合してもよい。複数個のSolがカプラー残基の非カップリング基に結合していてもよい。Solとしてはカルボキシ基またはスルホ基を含む基が好ましい。好ましいSolの例を示す。ただしカルボキシ基はカルボキシラート基（例えば-COONa、-COOK）であってもよく、スルホ基はスルホナート基（例えば-SO<sub>3</sub>Na、-SO<sub>3</sub>K）であってもよい。

-COOH -SO<sub>3</sub>H -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、

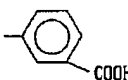
【0112】

【化57】



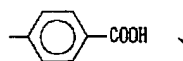
【0113】

【化58】



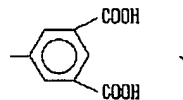
【0114】

【化59】



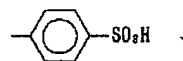
【0115】

【化60】



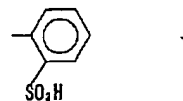
【0116】

【化61】



【0117】

【化62】



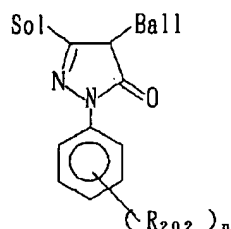
【0118】そのほか、下記のことを挙げるができる。  
-CH<sub>2</sub>COOH、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>2</sub>

COOH、 $-OCH_2CH_2COOH$ 、 $-SCH_2COOH$ 、 $-SCH_2CH_2COOH$ 、 $-SO_2CH_2CH_2COOH$ 、 $-CONHCH_2CH_2COOH$ 、 $-CONHCH_2COOH$

。一般式〔S-IIA〕で表わされる化合物は好ましくは下記一般式〔QS-II〕、〔QS-III〕、〔QS-IV〕、〔QS-V〕、〔QS-VI〕または〔QS-VII〕で表わされる化合物である。

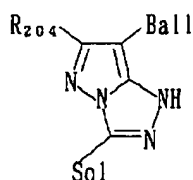
一般式〔QS-II〕

【0119】



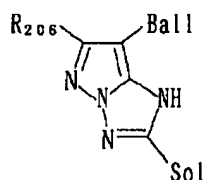
【0122】一般式〔QS-IV〕

【0123】



【0124】一般式〔QS-V〕

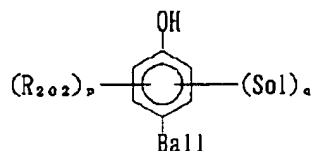
【0125】



【0126】一般式〔QS-VI〕

【0127】

【化67】

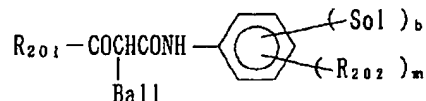


【0128】一般式〔QS-VII〕

【0129】

【化68】

【化63】

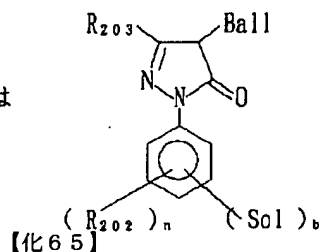


【0120】一般式〔QS-III〕

【0121】

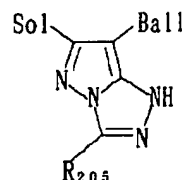
【化64】

または



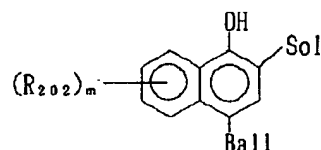
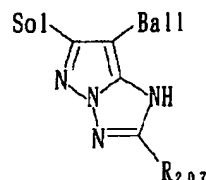
【化65】

または

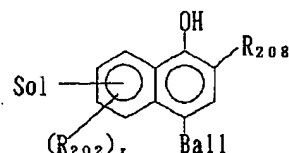


【化66】

または



または



【0130】一般式〔QS-II〕、〔QS-III〕、〔QS-IV〕、〔QS-V〕、〔QS-VI〕及び〔QS-VII〕において、 $R_{201}$  は炭素原子数1～8のアルキル基 (例えばメチル、*t*-ブチル)、炭素原子数1～8のアルコキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ)

【0131】

【化69】



【0132】で表わされる基、または炭素数6～10のアリール基（例えばフェニル、4-メトキシフェニル）を表わす。R<sub>202</sub> はハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子または沃素原子）、炭素原子数1～8のアルキル基（例えばメチル、エチル、ヒドロキシメチル）、炭素原子数1～8のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシ）、炭素原子数1～10のカルボンアミド基（例えばホルムアミド、アセトアミド、ベンズアミド）、炭素原子数1～10のスルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド、エタンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド）または炭素原子数6～10のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-メトキシフェノキシ）を表わす。R<sub>203</sub> はR<sub>202</sub> と同義の基、炭素原子数1～10のアミノ基（例えばジエチルアミノ、ピロリジノ、アニリノ、2-クロロアニリノ）または炭素原子数6～10のアリール基（例えばフェニル、4-クロロフェニル、3-アセトアミドフェニル、2-メトキシフェニル）を表わす。

【0133】R<sub>204</sub> , R<sub>205</sub> , R<sub>206</sub> 及びR<sub>207</sub> は、各々、R<sub>203</sub> と同義の基、水素原子、炭素原子数1～8のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、ベンジルチオ）、炭素原子数6～10のアリールチオ基（例えばフェニルチオ、p-トリルチオ）または炭素原子数2～10のア

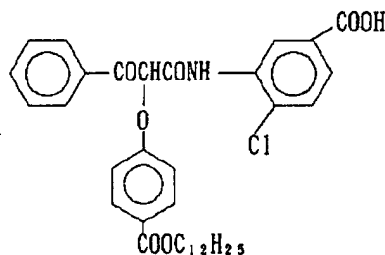
ルコキシカルボニルアミノ基（例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ）を表わす。R<sub>208</sub> はR<sub>202</sub> と同義の基、炭素原子数0～10のスルファモイル基（例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ブチルスルファモイル、フェニルスルファモイル）、炭素原子数2～10のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル）または炭素原子数1～10のカルバモイル基（例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、フェニルカルバモイル）を表わす。上記記載の各基はさらに置換基を有してもよく、置換基としては上述のR<sub>201</sub> ～R<sub>208</sub> に記述した各種の基を置換することができる。bは1または2の整数を表わし、m及びnは0～4の整数を表わし、pは0～2の整数を表わし、qは1または2の整数を表わし、rは0～3の整数を表わす。ただし、m、n、pまたはrが複数のときそれぞれ複数のR<sub>2</sub> は同じでも異なってもよく、bまたはqが2のときそれぞれ複数のSolは同じでも異なってもよい。

【0134】上記一般式〔QS-II〕～〔QS-VII〕で表わされるQSカプラーの中では一般式〔QS-VI〕または〔QS-VII〕で表わされるQSカプラーが好ましく、一般式〔QS-VII〕で表わされるQSカプラーが特に好ましい。以下に本発明において用いられる〔S-II〕の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

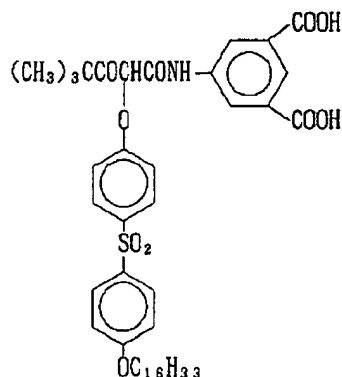
【0135】

【化70】

(Q-1)



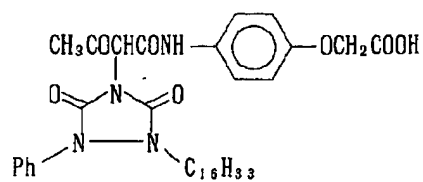
(Q-2)



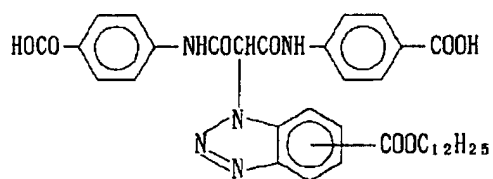
【0136】

【化71】

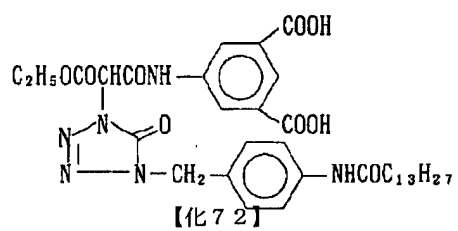
(Q-3)



(Q-4)



(Q-5)

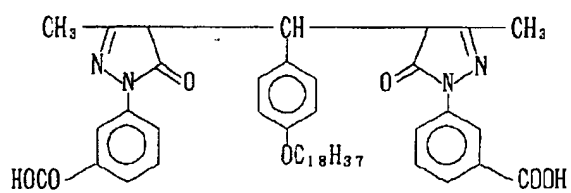


【0137】

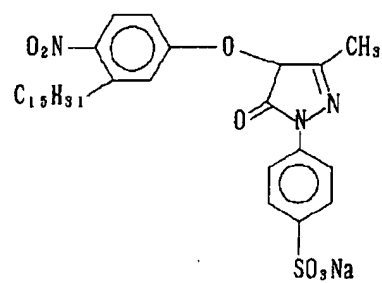
【化72】



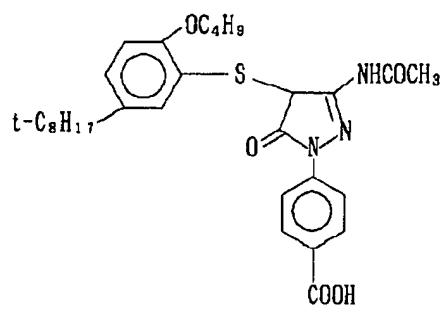
(Q-6)



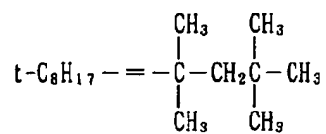
(Q-7)



(Q-8)



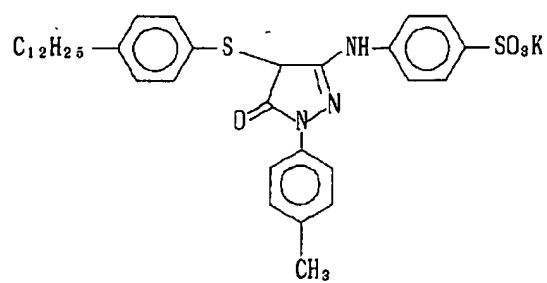
ただし



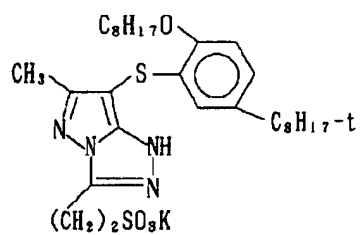
【0138】

【化73】

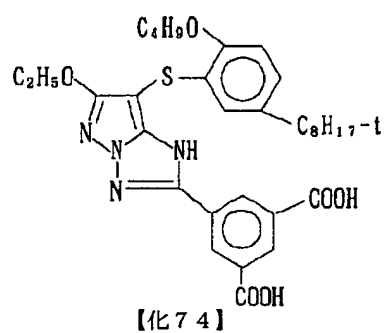
(Q-9)



(Q-10)

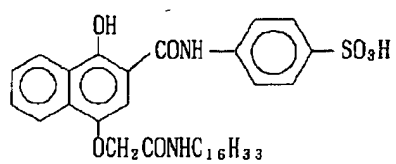


(Q-11)

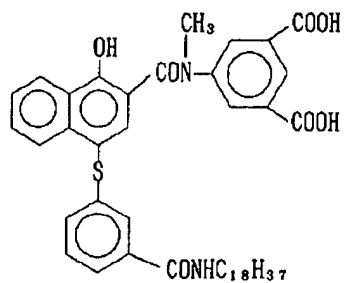


【0139】

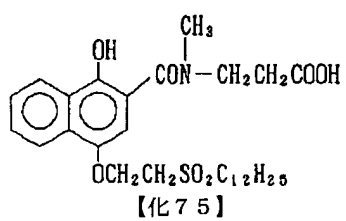
(Q-12)



(Q-13)



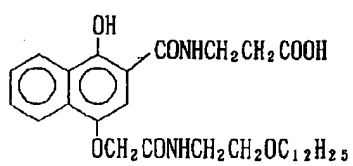
(Q-14)



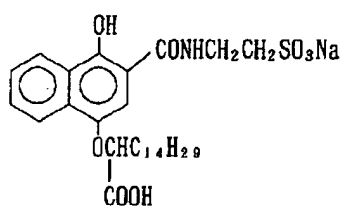
【0140】

【化75】

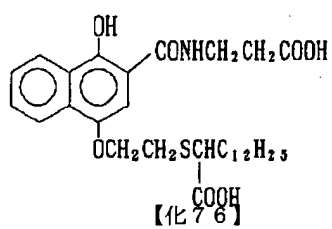
(Q-15)



(Q-16)



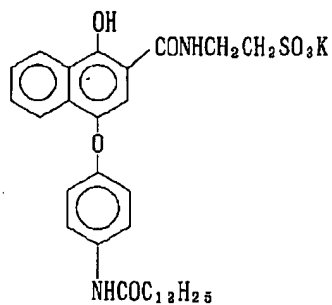
(Q-17)



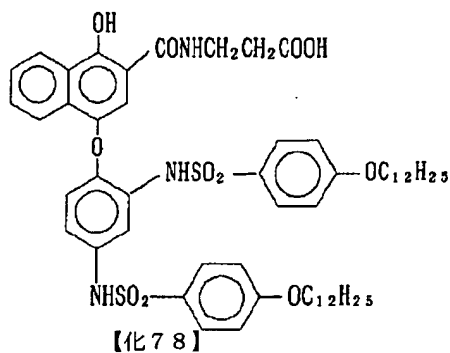
【0141】



(Q-21)

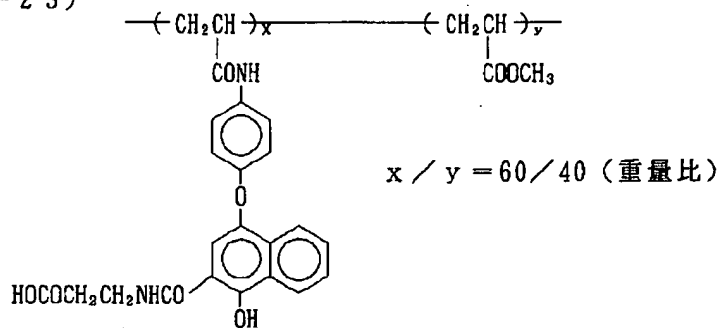


(Q-22)

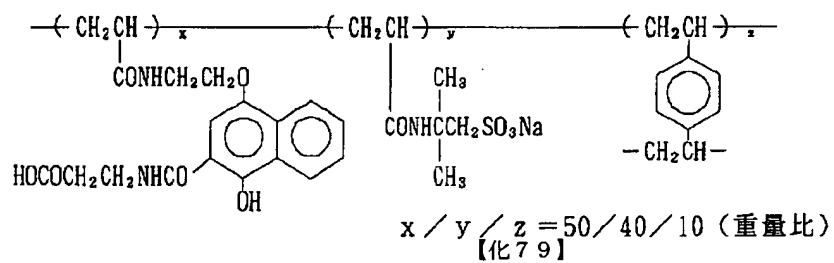


【0143】

(Q-23)

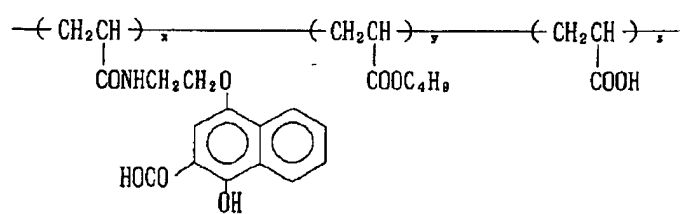


(Q-24)



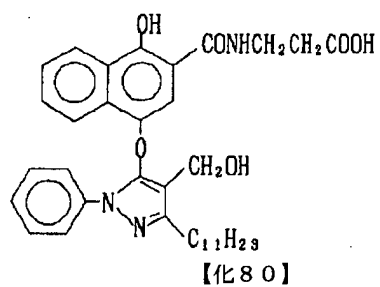
【0144】

(Q-25)



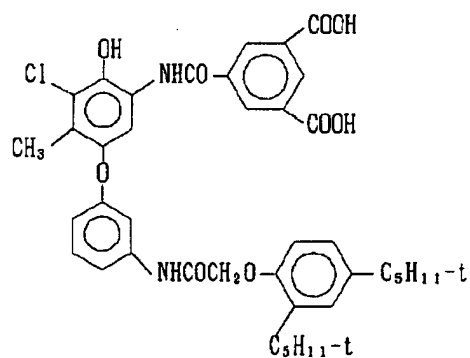
$x / y / z = 50 / 25 / 25$  (重量比)

(Q-26)

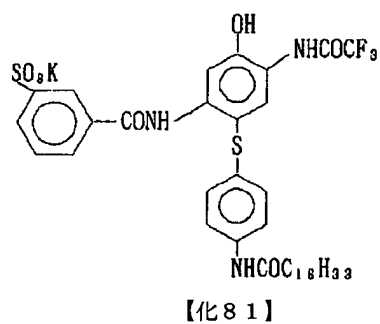


【0145】

(Q-27)

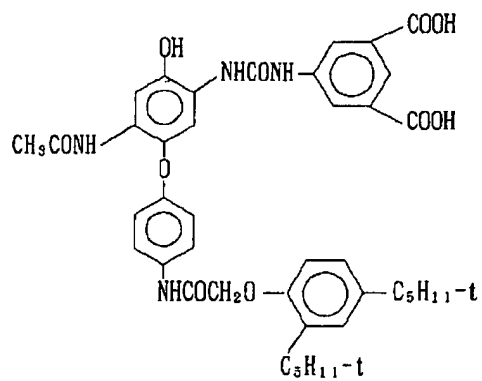


(Q-28)

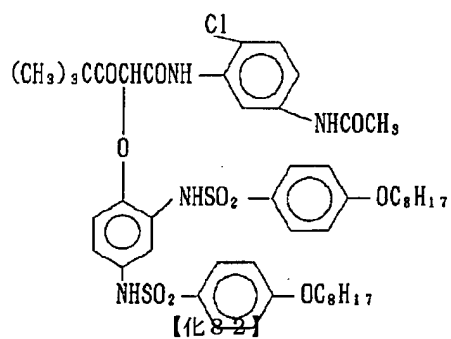


【0146】

(Q-29)

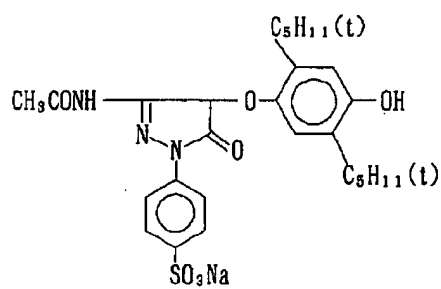


(Q-30)

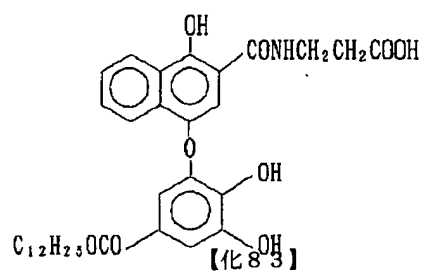


【0147】

(Q-31)



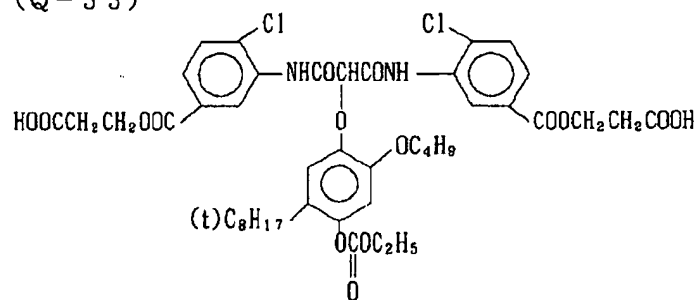
(Q-32)



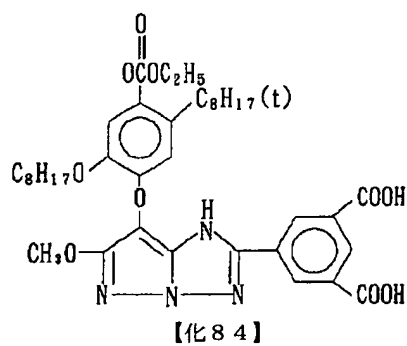
【0148】



(Q-33)



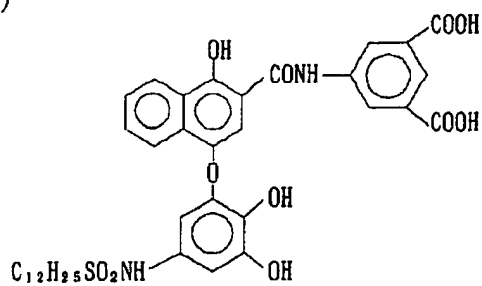
(Q-34)



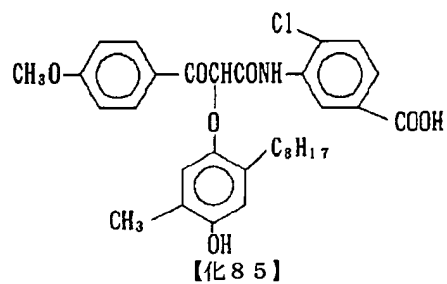
【0149】

【化84】

(Q-35)



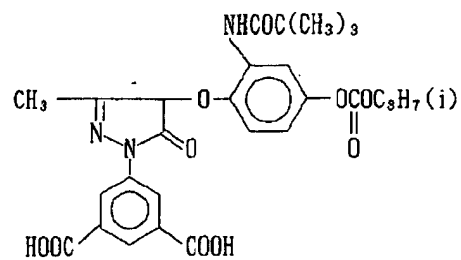
(Q-36)



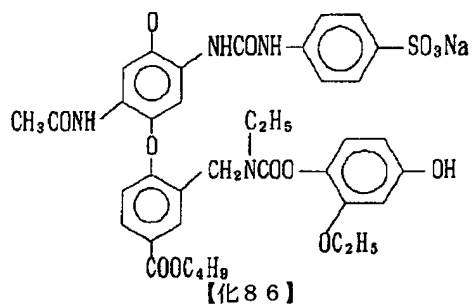
【0150】

【化85】

(Q-37)

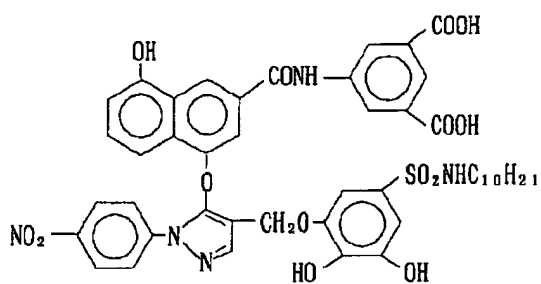


(Q-38)

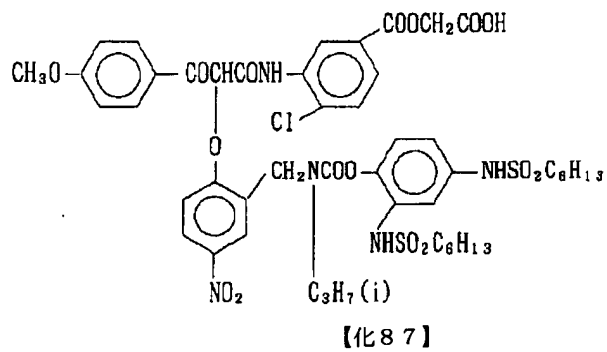


【0151】

(Q-39)

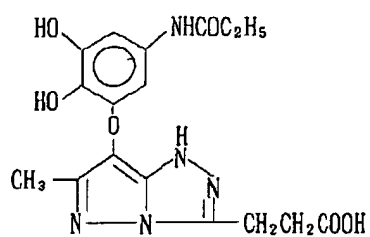


(Q-40)

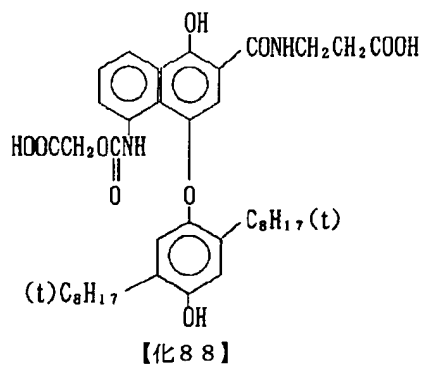


【0152】

(Q-41)

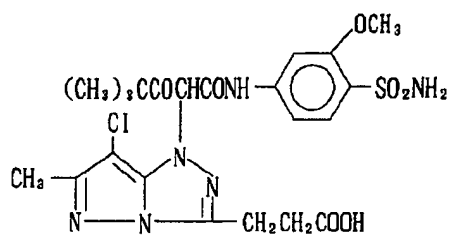


(Q-42)

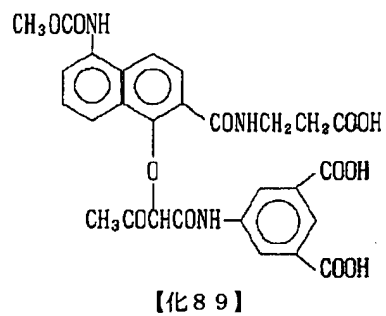


【0153】

(Q-43)

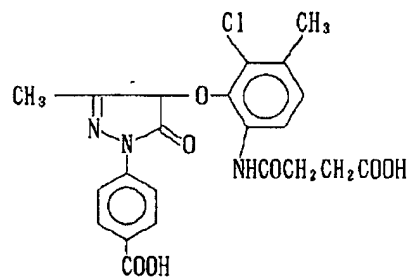


(Q-44)

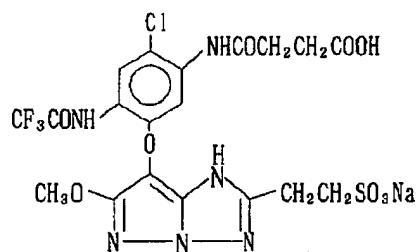


【0154】

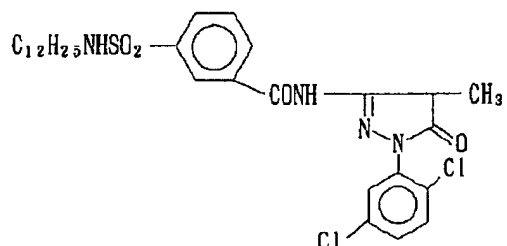
(Q-45)



(Q-46)



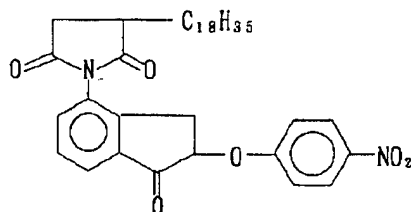
(Q-47)



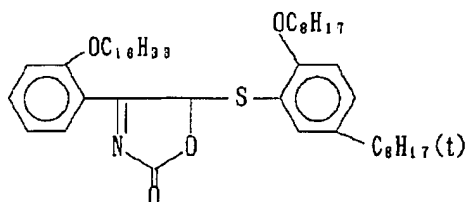
【0155】

【1290】

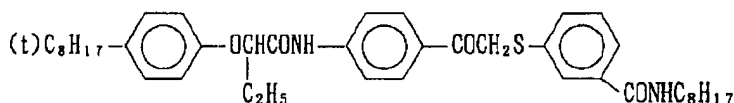
(Q-48)



(Q-49)



(Q-50)



【0156】一般式〔S-II〕で表わされる化合物の合成法及びその他の具体的な化合物例は、例えば、特開昭59-171955号、同62-49349号や特開昭63-311252号、特開平1-131560号等に記載されている。本発明の式〔S-I〕及び〔S-II〕で示される化合物は、感材中の層、例えば感光性乳剤層（青感層、緑感層および赤感層）またはそれらの隣接層（例えば、異なる感光性乳剤層に隣接する中間層および実質的に同一の感光性乳剤層にはさまれた中間層など）、保護層、ハレーション防止層、その他の非感光性層などに含有させることができるが、好ましくは感光性の異なる乳剤層にはさまれた中間層に含有させる。本発明の式〔S-I〕及び〔S-II〕で示される化合物は同一層に2種以上の化合物を混合して使用してもよく、2種以上を混合して使用する場合、その混合比率は目的に応じて任意に選択することができる。また、同一化合物を2層以上に使用することもできる。本発明の式〔S-I〕及び〔S-II〕で示される化合物は、後述の高沸点有機溶媒及び／または低沸点有機溶媒に溶解し、親水性コロイド媒体中もしくは水溶液中に乳化分散して、添加することができる。また、ハロゲン化銀カラー感光材料に悪影響を与えない、例えば、水、アルコール等の溶媒に適当な濃度に溶解して添加することやラテックス分散して添加することもできる。その添加時期は製造工程中のいかなる時期を選んでもよいが、一般には、塗布直前に添加する方法が好ましい。

【0157】本発明の化合物の添加量は、中間層、アンチハレーション層および保護層の場合には $1 \times 10^{-7}$ ～

$1 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2$ であり、好ましくは $1 \times 10^{-6}$ ～ $5 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-5}$ ～ $2 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ である。ハロゲン化銀乳剤層の場合には、その層に含有されるハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ ～1mol、好ましくは $3 \times 10^{-4}$ ～ $5 \times 10^{-1} \text{ mol}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ～ $3 \times 10^{-1} \text{ mol}$ である。

【0158】本発明の式〔S-I〕及び〔S-II〕で示される化合物は、前記本発明の一般式（A-I）～（A-III）で表される化合物と併用することにより、発色現像液中での現像主薬酸化物とのカップリング活性を高めることができ、これによって混色や色汚染防止能が向上し、色再現性を良好して画質の改良を行なうことができ、本発明の目的を達成することができる。更に、本発明の式〔S-I〕及び〔S-II〕で示される化合物と前記本発明の一般式（A-I）～（A-III）で表される化合物と併用は、感光材料保存中、現像中または現像処理後において着色物の生成が小さく、カブリや感度の変化も小さく、また色像の堅牢性においても悪影響は小さい。加えて、式〔S-I〕及び〔S-II〕で示される化合物の使用量も少ない量で有効であり、薄層化できる。

【0159】本発明の式〔S-I〕及び〔S-II〕で示される化合物にあっても、特に式〔S-I〕のうち、式〔S-IA〕で示される化合物が、式〔S-II〕のうち、式〔S-IIA〕で示される化合物が好ましい。

【0160】次に、本発明に用いられる磁気記録層について説明する。本発明に用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶

媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積では $S_{\text{BET}}$ で $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化( $\sigma_s$ )は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{A/m}$ であり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{A/m}$ である。強磁性体粒子を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0161】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂の $T_g$ は $-40^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量は0.2万～100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357に記載されている。

【0162】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ である。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100～60:100

からなり、より好ましくは1:100～30:100である。磁性体粒子の塗布量は $0.005 \sim 3\text{g/m}^2$ 、好ましくは $0.01 \sim 2\text{g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.02 \sim 0.5\text{g/m}^2$ である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01～0.50が好ましく、0.03～0.20がより好ましく、0.04～0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストルージョン等が利用でき、特開平5-341436等に記載の塗布液が好ましい。

【0163】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同5,250,404、同5,229,259、同5,215,874、EP 466,130に記載されている。

【0164】本発明においては、上述の磁気記録層を有する感光材料において、連続（ランニング）処理の発色現像液中での前記式〔S-I〕及び〔S-II〕で示される化合物の現像主薬酸化体をスカベンジするカップリング活性が低下するが、前記一般式（A-I）～（A-II）で表される化合物との併用で、カップリング活性は低下することなく、高いカップリング活性を保持でき、本発明の目的を達成することができるものである。

【0165】本発明の感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上

記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、D I R化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1, 121, 470あるいはGB 923, 045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)／高感度青感光性層(BH)／高感度緑感光性層(GH)／低感度緑感光性層(GL)／高感度赤感光性層(RH)／低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。また特公昭 55-34932 公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GH/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列することもできる。また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。色再現性を改良するために、US 4, 663, 271、同 4, 705, 744、同 4, 707, 436、特開昭62-160448、同63-89850の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0166】本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約0.2 $\mu$ m以下の微粒子でも投影面積直径が約

10 $\mu$ mに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(以下、RDと略す) No. 17643 (1978年12月), 22～23頁, “I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)”, および同No. 18716 (1979年11月), 648頁、同No. 307105 (1989年11月), 863～865頁、およびグラフィキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V.L. Zelikman, et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0167】US 3, 574, 628、同 3, 655, 394およびGB 1, 413, 748に記載された単分散乳剤も好ましい。また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutof, *Photographic Science and Engineering*)、第14巻248～257頁 (1970年) ; US 4, 434, 226、同 4, 414, 310、同 4, 433, 048、同 4, 439, 520およびGB 2, 112, 157に記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭 63-264740に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【0168】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はRD No. 17643、同No. 18716および同No. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。US 4, 082, 553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4, 626, 498、特開昭 59-

214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01～0.75 $\mu\text{m}$ 、特に0.05～0.6 $\mu\text{m}$ が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0169】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感

添加剤の種類	RD17643
1. 化学増感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁
4. 増白剤	24頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25～26頁
6. バインダー	26頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	27頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁
9. スタチック 防止剤	27頁
10. マット剤	

【0171】本発明の感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー；EPA 502,424Aの式(I),(II)で表されるカプラー；EP 513,496Aの式(1),(2)で表されるカプラー（特に18頁のY-28）；EP 568,037Aのクレーム1の式(I)で表わされるカプラー；US 5,066,576のカラム1の45～55行の一般式(I)で表わされるカプラー；特開平4-274425の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー；EP 498,381A1の40頁のクレーム1に記載の

光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカプラーされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01～0.5 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.02～0.2 $\mu\text{m}$ がより好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。本発明の感光材料の塗布銀量は、6.0g/ $\text{m}^2$ 以下が好ましく、4.5g/ $\text{m}^2$ 以下が最も好ましい。

【0170】本発明に使用できる写真用添加剤もRDに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

RD18716	RD307105
648 頁右欄	866頁
648頁右欄	
648 頁右欄	866～868 頁
～649 頁右欄	
647 頁右欄	868頁
649 頁右欄	873頁
～650 頁左欄	
651 頁左欄	873～874 頁
650 頁右欄	876頁
650 頁右欄	875～876 頁
650 頁右欄	876～877 頁
	878～879 頁

カプラー（特に18頁のD-35）；EP 447,969A1の4頁の式(Y)で表わされるカプラー（特にY-1(17頁),Y-54(41頁)）；US 4,476,219のカラム7の36～58行の式(II)～(IV)で表わされるカプラー（特にII-17,19(カラム17),II-24(カラム19)）。

マゼンタカプラー；特開平3-39737(L-57(11頁右下),L-68(12頁右下),L-77(13頁右下)；EP 456,257の[A-4]-63(134頁),[A-4]-73,-75(139頁)；EP 486,965のM-4,-6(26頁),M-7(27頁)；EP 571,959AのM-45(19頁)；特開平5-204106の(M-1)(6頁)；特開平4-362631の段落0237のM-



22。

シアンカプラー：特開平4-204843のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15(14～16頁)；特開平4-43345のC-7, 10(35頁), 34, 35(37頁), (I-1), (I-17)(42～43頁)；特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

ポリマーカプラー：特開平2-44345のP-1, P-5(11頁)。

【0172】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE 3,234,533に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456,257A1の5頁に記載の式(CI), (CII), (CIII), (CIV) で表わされるイエローカロードシアンカプラー(特に84頁のYC-86)、該EPに記載のイエローカロードマゼンタカプラーExM-7(202頁)、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、US 4,833,069に記載のマゼンタカロードシアンカプラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4,837,136の(2)(カラム8)、W092/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー(特に36～45頁の例示化合物)が好ましい。現像主薬酸化体と反応して写真的に有用な化合物残基を放出する化合物(カプラーを含む)としては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP 378,236A1の11頁に記載の式(I), (II), (III), (IV) で表わされる化合物(特にT-101(30頁), T-104(31頁), T-113(36頁), T-131(45頁), T-144(51頁), T-158(58頁)), EP436,938A2の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物(特にD-49(51頁))、EP 568,037Aの式(1)で表わされる化合物(特に(23)(11頁))、EP 440,195A2の5～6頁に記載の式(I), (II), (III)で表わされる化合物(特に29頁のI-(1))；漂白促進剤放出化合物：EP 310,125A2の5頁の式(I), (I')で表わされる化合物(特に61頁の(60), (61))及び特開平6-59411の請求項1の式(I)で表わされる化合物(特に(7)(7頁))；リガンド放出化合物：US 4,555,478のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物(特にカラム12の21～41行目の化合物)；ロイコ色素放出化合物：US 4,749,641のカラム3～8の化合物1～6；蛍光色素放出化合物：US4,774,181のクレーム1のC OUP-DYEで表わされる化合物(特にカラム7～10の化合物1～11)；現像促進剤又はカプラー剤放出化合物：US 4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物(特にカラム25の(I-22))及びEP 450,637A2の75頁36～38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US 4,857,447のクレーム1の式(I)で表わされる化合物(特にカラム25～36のY-1～Y-19)。

【0173】カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272のP-3, 5, 16, 19, 25, 30, 42, 49, 54, 55, 66, 81, 85, 86, 93(140～144頁)；油性有機化合物の含浸用ラテックス：US4,199,

363に記載のラテックス；ステイン防止剤：EP 298321Aの4頁30～33行の式(I)～(III), 特にI-47, 72, III-1, 27(24～48頁)；褪色防止剤：EP 298321AのA-6, 7, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 37, 40, 42, 48, 63, 90, 92, 94, 164(69～118頁), US5,122,444のカラム25～38のII-1～III-23, 特にIII-10, EP 471347Aの8～12頁のI-1～III-4, 特にII-2, US 5,139,931のカラム32～40のA-1～48, 特にA-39, 42；

発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材：EP 411324Aの5～24頁のI-1～II-15, 特にI-46；ホルマリンスカベンジャー：EP 477932Aの24～29頁のSCV-1～28, 特にSCV-8；硬膜剤：特開平1-214845の17頁のH-1, 4, 6, 8, 14, US4,618,573のカラム13～23の式(VII)～(XII)で表わされる化合物(H-1～54), 特開平2-214852の8頁右下の式(6)で表わされる化合物(H-1～76), 特にH-14, US 3,325,287のクレーム1に記載の化合物；現像抑制剤プレカーサー：特開昭62-168139のP-24, 37, 39(6～7頁)；US 5,019,492のクレーム1に記載の化合物, 特にカラム7の28, 29；防腐剤、防霉剤：US 4,923,790のカラム3～15のI-1～III-43, 特にII-1, 9, 10, 18, III-25；安定剤、かぶり防止剤：US 4,923,793のカラム6～16のI-1～(14), 特にI-1, 60, (2), (13), US 4,952,483のカラム25～32の化合物1～65, 特に36；化学増感剤：トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平5-40324の化合物50；染料：特開平3-156450の15～18頁のa-1～b-20, 特にa-1, 12, 18, 27, 35, 36, b-5, 27～29頁のV-1～23, 特にV-1, EP 445627Aの33～55頁のF-I-1～F-II-43, 特にF-I-11, F-II-8, EP 457153Aの17～28頁のIII-1～36, 特にIII-1, 3, W0 88/04794の8～26のDye-1～124の微結晶分散体, EP 319999Aの6～11頁の化合物1～22, 特に化合物1, EP 519306Aの式(1)ないし(3)で表わされる化合物D-1～87(3～28頁), US 4,268,622の式(I)で表わされる化合物1～22(カラム3～10), US 4,923,788の式(I)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)；UV吸収剤：特開昭46-3335の式(1)で表わされる化合物(18b)～(18r), 101～427(6～9頁), EP 520938Aの式(I)で表わされる化合物(3)～(66)(10～44頁)及び式(III)で表わされる化合物HBT-1～10(14頁), EP 521823Aの式(1)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)。

【0174】本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。また、特公平2-32615、実公平3-39784に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR.D. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。本発明の感光材料は、乳剤層を有

する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で $30^{\circ}\text{C}$ 、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚そのものが $1/2$ に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 $25^{\circ}\text{C}$ 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン(A. Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.), 19巻、2、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚により計算できる。本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0175】本発明の感光材料は、前述のRD. No. 17643の28~29頁、同No. 18716の651左欄~右欄、および同No. 307105の880~881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。次に、本発明に使用されるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。本発明に使用される発色現像液には、特開平4-121739の第9頁右上欄1行~第11頁左下欄4行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、2-メチルー4-[N-エチルーN-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン、2-メチルー4-[N-エチルーN-(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]アニリン、2-メチルー4-[N-エチルーN-(4-ヒドロキシブチル)アミノ]アニリンが好ましい。これらの発色現像主薬は発色現像液1リットルあたり0.01~0.08モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.015~0.06モル、更には0.02~0.05モルの範囲で使用することが好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の1.1~3倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に1.3~2.5倍を含有させておくことが好ましい。

【0176】発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシルアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシルアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的には

N, N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、N, N-ジ(カルボキシエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。上記の中でも、特にN, N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用することが好ましい。保恒剤は1リットルあたり0.02~0.2モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.03~0.15モル、更には0.04~0.1モルの範囲で使用することが好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液(処理タンク液)の1.1~3倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は1リットルあたり0.01~0.05モルの範囲で使用するのが好ましく、特に0.02~0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの1.1~3倍の濃度で使用することが好ましい。また、発色現像液のpHは9.8~11.0の範囲が好ましいが、特に10.0~10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値から0.1~1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。

【0177】発色現像液の補充量は、感光材料 $1\text{m}^2$ あたり80~1300ミリリットルが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80~600ミリリットル、更には80~400ミリリットルが好ましい。発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1リットルあたり0.01~0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良好化させる目的からは、1リットルあたり0.015~0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、Cが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

$$C = A - W / V$$

C：発色現像補充液中の臭化物イオン濃度(モル/リットル)

A：目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度(モル/リットル)

W： $1\text{m}^2$ の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量(モル)

V： $1\text{m}^2$ の感光材料に対する発色現像補充液の補充量(リットル)

また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニルー3-ピラゾリドンや1-フェニルー2-メチルー2

ーヒドロキシメチルー3-ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3, 6-ジチアー1, 8-オクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

【0178】本発明における漂白能を有する処理液には、特開平4-125558の第4頁左下欄16行～第7頁左下欄6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694、同5-173312に記載のものが好ましく、特に1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP588, 289、同591, 934、特開平6-208213に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1リットルあたり0.05～0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1モル～0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1リットルあたり0.2モル～1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3～0.8モルを含有させることが好ましい。漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、母液中の濃度を一定に維持することができる。

$$C_R = C_T \times (V_1 + V_2) / V_1 + C_P$$

$C_R$  : 補充液中の成分の濃度

$C_T$  : 母液(処理タンク液)中の成分の濃度

$C_P$  : 処理中に消費された成分の濃度

$V_1$  : 1 $m^2$ の感光材料に対する漂白能を有する補充液の補充量(ミリリットル)

$V_2$  : 1 $m^2$ の感光材料による前浴からの持ち込み量(ミリリットル)

その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630、RDN o. 17129、US 3, 893, 858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。漂白液には、感光材料1 $m^2$ あたり50～1000ミリリットルの漂白補充液を補充することが好ましく、特に80～500ミリリットル、さらには100～300ミリリットルの補充をすることが好ましい。さらに漂白液にはエアレーションを行なうことが好ましい。

【0179】定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行～第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平6-301169の一般式(I)と(II)で表される化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含有させることが好ましい。またp-トルエンスルフィオン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィオン酸を使用することも、

保恒性の向上の上で好ましい。漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。漂白、漂白定着、定着工程においては、特開平1-309059に記載のジェット攪拌を行なうことが特に好ましい。漂白定着または定着工程における補充液の補充量は、感光材料1 $m^2$ あたり100～1000ミリリットルであり、好ましくは150～700ミリリットル、特に好ましくは200～600ミリリットルである。漂白定着や定着工程には、各種の銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回収することが好ましい。インラインで設置することにより、液中の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を減少させることができる。また、オフラインで銀回収して残液を補充液として再利用することも好ましい。漂白定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成することができ、各タンクはカスケード配管して多段向流方式にすることが好ましい。現像機の大きさとのバランスから、一般には2タンクカスケード構成が効率的であり、前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、0.5:1～1:0.5の範囲にすることが好ましく、特に0.8:1～1:0.8の範囲が好ましい。漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

【0180】水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504, 609、同519, 190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好ましく使用できる。水洗および安定液の補充量は、感光材料1 $m^2$ あたり80～1000ミリリットルが好ましく、特に100～500ミリリットル、さらには150～300ミリリットルが、水洗または安定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から好ましい範囲である。このような補充量で行なう処理においては、バクテリアや黴の繁殖防止のために、チアベンダゾール、1, 2-ベンゾイソチアゾリナー3オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリナー3-オンのような公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、イオン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いることが好ましい。脱イオン水と防黴剤や抗生物質は、併用することがより効果的である。また、水洗または安定液タンク内の液は、特開平3-46652、同3-53246、同-3

55542、同3-121448、同3-126030に記載の逆浸透膜処理を行なって補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低圧逆浸透膜であることが好ましい。

【0181】本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号94-4992に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第2頁の(式-1)に基づいて、現像機設置環境の温度及び湿度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好ましく、その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

【0182】本発明に用いられる処理剤としては、上記公開技報の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第3頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセッサが好ましい。本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

【0183】本発明に使用される処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は500~1500 $\mu$ mの厚さで、容器に使用され、酸素透過性を20ml/m<sup>2</sup>・24hrs・atm以下にすることが好ましい。

【0184】次に本発明に使用されるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。カラー反転フィルム用の処理液については、アズテック有限会社発行の公知技術第6号(1991年4月1日)第1頁5行~第10頁5行、及び第15頁8行~第24頁2行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。カラー反転フィルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴か最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかにホルムアルデヒド重亜硫酸ナ

トリウム、N-メチロールアゾール類があげられるが、作業環境の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかN-メチロールアゾール類が好ましく、N-メチロールアゾール類としては、特にN-メチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフィルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定着液、水洗水などに関する内容は、カラー反転フィルムの処理にも好ましく適用できる。上記の内容を含む好ましいカラー反転フィルムの処理剤として、イーストマンコダック社のE-6処理剤及び富士写真フィルム(株)のCR-56処理剤をあげることができる。

【0185】次に本発明に用いられるポリエステル支持体について記すが、上記以外の感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-,1,5-,1,4-,及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2,6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2,6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明のポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0186】次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し(例えばSnO<sub>2</sub>やSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の導電性無機微粒子を塗布する)、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後(帯電防止剤、滑り剤等)、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込

むことにより目的を達成することが可能である。

【0187】次に、本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロロフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01~10μm）をマット剤として含有させてもよい。

【0188】また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、BaO、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が10<sup>7</sup>Ω・cm以下、より好ましくは10<sup>5</sup>Ω・cm以下である粒子サイズ0.001~1.0μm結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物（Sb, P, B, In, S, Si, C など）の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては、5~500mg/m<sup>2</sup>が好ましく特に好ましくは10~350mg/m<sup>2</sup>である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300 ~ 100/1が好ましく、より好ましくは1/100 ~ 100/5である。

【0189】本発明の感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数が0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す（25℃、60%RH）。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級

アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0190】本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5（モル比））、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8~10μmが好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9~1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又 マット性を高めるために0.8μm以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート（0.2μm）、ポリ（メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1（モル比）、0.3μm）、ポリスチレン粒子（0.25μm）、コロイダルシリカ（0.03μm）が挙げられる。

【0191】次に本発明で用いられるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537、同1-312538に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が10<sup>12</sup>Ω以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、30cm<sup>3</sup>以下好ましくは25cm<sup>3</sup>以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g~15gが好ましい。

【0192】更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前

のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

#### 【0193】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明の趣旨を越えない限り、実施例に限定されるものではない。

##### 実施例1

##### 1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。ポリエチレン-2、6-ナフタレートポリマー 100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326(チバ・ガイギーCiba-Geigy社製) 2重量部とを乾燥した後、300℃にて溶解後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行ない、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90μmのPENフィルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料(公開技報: 公技番号94-6023号記載のI-1, I-4, I-6, I-24, I-26, I-27, II-5)を適量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

##### 【0194】2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン 0.1g/m<sup>2</sup>、ソジウムα-スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート0.01g/m<sup>2</sup>、サリチル酸0.04g/m<sup>2</sup>、p-クロロフェノール 0.2g/m<sup>2</sup>、(CH<sub>2</sub>=CHSO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> 0.012g/m<sup>2</sup>、ポリアミド-エポキシクロヒドリン重縮合物0.02g/m<sup>2</sup>の下塗液を塗布して(10cc/m<sup>2</sup>、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温側面に設けた。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている)。

##### 3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

##### 【0195】3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径 0.005μmの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は5Ω・cmの微粒子粉末の分散物(2次凝集粒子径 約0.08μm)を0.2g/m<sup>2</sup>、ゼラチン0.05g/m<sup>2</sup>、(CH<sub>2</sub>=CHSO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> 0.02g/m<sup>2</sup>、ポリ(重合度10)オキシエチレン-p-ノニルフェノール 0.005g/m<sup>2</sup>

E x C : シアンカプラー

E x M : マゼンタカプラー

E x Y : イエローカプラー

E x S : 増感色素

各成分に対応する数字は、g/m<sup>2</sup>単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。ただし、増感色素については同一層のハロゲン化銀1モル

及びレゾルシンと塗布した。

##### 3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ(重合度15)オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で被覆処理されたコバルト-γ-酸化鉄(比表面積43m<sup>2</sup>/g、長軸0.14μm、短軸0.03μm、飽和磁化 89emu/g、Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>=6/94、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2重量%で処理されている) 0.06g/m<sup>2</sup>をジアセチルセルロース1.2g/m<sup>2</sup>(酸化鉄の分散はオープンニーダーとサンドミルで実施した)、硬化剤としてC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>2</sub>OCNH-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)NCO)<sub>3</sub> 0.3g/m<sup>2</sup>を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジブチルフタレートを用いてバーコーターで塗布し、膜厚1.2μmの磁気記録層を得た。滑り剤としてC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CH(OH)C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>COOC<sub>40</sub>H<sub>81</sub> 50g/m<sup>2</sup>、マツト剤としてシリカ粒子(1.0μm)と3-ポリ(重合度15)オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ(0.20μm および1.0μm)をそれぞれ50mg/m<sup>2</sup> および10mg/m<sup>2</sup>となるように添加した。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃)。X-ライト(ブルーフィルター)での磁気記録層のD<sup>B</sup>の色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは4.2emu/g、保磁力7.3×10<sup>4</sup>A/m、角形比は65%であった。

##### 【0196】3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース(25mg/m<sup>2</sup>)、C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CH(OH)C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>COOC<sub>40</sub>H<sub>81</sub> (6mg/m<sup>2</sup>)、ポリジメチルシロキサン(B-3) 1.5mg/m<sup>2</sup>を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレングリコールモノメチルエーテル(1/1)中で105℃で溶解し、常温のプロピレンモノメチルエーテル(10倍量)に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物(平均粒径0.01μm)にしてから添加した。乾燥は115℃、6分行なった(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃)。滑り層は、動摩擦係数0.10(5mmφのステンレス硬球、荷重100g、スピード6cm/分)、静摩擦係数0.08(クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も0.15と優れた特性であった。

##### 【0197】4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルムを作成した。これを試料101とする。

【0198】(感光層組成) 各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている;

UV : 紫外線吸収剤

HBS : 高沸点有機溶剤

H : ゼラチン硬化剤

に対する塗布量をモル単位で示す。

【0199】第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀

銀 0.09

ゼラチン	1.60
ExM-1	0.12
ExF-1	$2.0 \times 10^{-3}$
固体分散染料ExF-2	0.030
固体分散染料ExF-3	0.040
クエン酸ナトリウム	0.05
HBS-1	0.15
HBS-2	0.02

【0200】第2層（中間層）

沃臭化銀乳剤M	銀	0.065
ExC-2		0.04
ポリエチルアクリレートラテックス		0.20
ゼラチン		1.04

【0201】第3層（低感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤A	銀	0.25
沃臭化銀乳剤B	銀	0.25
ExS-1		$6.9 \times 10^{-5}$
ExS-2		$1.8 \times 10^{-5}$
ExS-3		$3.1 \times 10^{-4}$
ExC-1		0.17
ExC-3		0.030
ExC-4		0.10
ExC-5		0.020
ExC-6		0.010
Cpd-2		0.025
HBS-1		0.10
ゼラチン		0.87

【0202】第4層（中感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤C	銀	0.70
ExS-1		$3.5 \times 10^{-4}$
ExS-2		$1.6 \times 10^{-5}$
ExS-3		$5.1 \times 10^{-4}$
ExC-1		0.13
ExC-2		0.060
ExC-3		0.0070
ExC-4		0.090
ExC-5		0.015
ExC-6		0.0070
Cpd-2		0.023
HBS-1		0.10
ゼラチン		0.75

【0203】第5層（高感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤D	銀	1.40
ExS-1		$2.4 \times 10^{-4}$
ExS-2		$1.0 \times 10^{-4}$
ExS-3		$3.4 \times 10^{-4}$
ExC-1		0.10
ExC-3		0.045
ExC-6		0.020
ExC-7		0.010

Cpd-2	0.050
HBS-1	0.22
HBS-2	0.050
ゼラチン	1.10

【0204】第6層（中間層）

Cpd-4（本発明の化合物(16)）	0.150
固体分散染料ExF-4	0.030
HBS-1	0.30
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.70

【0205】第7層（低感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤E	銀	0.15
沃臭化銀乳剤F	銀	0.10
沃臭化銀乳剤G	銀	0.10
ExS-4		$3.0 \times 10^{-5}$
ExS-5		$2.1 \times 10^{-4}$
ExS-6		$8.0 \times 10^{-4}$
ExM-2		0.33
ExM-3		0.086
ExY-1		0.015
HBS-1		0.30
HBS-3		0.010
ゼラチン		0.73

【0206】第8層（中感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤H	銀	0.80
ExS-4		$3.2 \times 10^{-5}$
ExS-5		$2.2 \times 10^{-4}$
ExS-6		$8.4 \times 10^{-4}$
ExC-8		0.010
ExM-2		0.10
ExM-3		0.025
ExY-1		0.018
ExY-2		0.010
ExY-3		0.040
HBS-1		0.13
HBS-3		$4.0 \times 10^{-3}$
ゼラチン		0.80

【0207】第9層（高感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤I	銀	1.25
ExS-4		$3.7 \times 10^{-5}$
ExS-5		$8.1 \times 10^{-5}$
ExS-6		$3.2 \times 10^{-4}$
ExC-1		0.010
ExM-1		0.020
ExM-4		0.025
ExM-5		0.040
Cpd-3（本発明の化合物(2)）		0.040
HBS-1		0.25
ポリエチルアクリレートラテックス		0.15
ゼラチン		1.10

【0208】第10層（イエローフィルター層）  
 黄色コロイド銀 銀 0.015  
 Cp d-1（本発明の化合物(20)） 0.16  
 固体分散染料Ex F-5 0.060  
 固体分散染料Ex F-6 0.060  
 油溶性染料Ex F-7 0.010  
 HBS-1 0.48  
 ゼラチン 0.50

【0209】第11層（低感度青感乳剤層）  
 沃臭化銀乳剤J 銀 0.09  
 沃臭化銀乳剤K 銀 0.09  
 Ex S-7  $8.6 \times 10^{-4}$   
 Ex C-8  $7.0 \times 10^{-3}$   
 Ex Y-1 0.050  
 Ex Y-2 0.022  
 Ex Y-3 0.50  
 Ex Y-4 0.020  
 Cp d-2 0.10  
 Cp d-3（本発明の化合物(2)）  $4.0 \times 10^{-3}$   
 HBS-1 0.28  
 ゼラチン 1.20

【0210】第12層（高感度青感乳剤層）  
 沃臭化銀乳剤L 銀 1.00  
 Ex S-7  $4.0 \times 10^{-4}$   
 Ex Y-2 0.10  
 Ex Y-3 0.10  
 Ex Y-4 0.010  
 Cp d-2 0.10  
 Cp d-3（本発明の化合物(2)）  $1.0 \times 10^{-3}$

HBS-1 0.070  
 ゼラチン 0.70

【0211】第13層（第1保護層）  
 UV-1 0.19  
 UV-2 0.075  
 UV-3 0.065  
 F-18 0.022  
 F-19 0.012  
 F-20 0.002  
 F-21 0.002  
 HBS-1  $5.0 \times 10^{-2}$   
 HBS-4  $5.0 \times 10^{-2}$   
 ゼラチン 1.8

【0212】第14層（第2保護層）  
 沃臭化銀乳剤M 銀 0.10  
 H-1 0.40  
 B-1（直径 1.7  $\mu\text{m}$ ）  $5.0 \times 10^{-2}$   
 B-2（直径 1.7  $\mu\text{m}$ ） 0.15  
 B-3 0.13  
 S-1 0.20  
 ゼラチン 0.70

【0213】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防霉・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために W-1ないしW-3、B-4ないしB-6、F-1ないしF-9、F-12ないしF-21及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0214】  
 【表1】

表 1

	平均AgI 含量(%)	粒子間AgI含量に 係る変動係数(%)	平均粒径 球相当径(μm)	粒径に係る 変動係数(%)	投影面径 円相当径(μm)	直径/ 厚み比	
乳剤	A	1.7	10	0.46	15	0.56	5.5
	B	3.5	15	0.57	20	0.78	4.0
	C	8.9	25	0.66	25	0.87	5.8
	D	8.9	18	0.84	26	1.03	3.7
	E	1.7	10	0.46	15	0.56	5.5
	F	3.5	15	0.57	20	0.78	4.0
	G	8.8	25	0.61	23	0.77	4.4
	H	8.8	25	0.61	23	0.77	4.4
	I	8.9	18	0.84	26	1.03	3.7
	J	1.7	10	0.46	15	0.50	4.2
	K	8.8	18	0.64	23	0.85	5.2
	L	8.8	17	0.90	20	1.20	7.0
M	1.0	—	0.07	15	—	1.0	

【0215】表1において、  
 (1) 乳剤G～Lは特開平2-191938の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に

還元増感されている。  
 (2) 乳剤A～Lは特開平3-237450の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウム



の存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子には特開平3-237450に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

#### 【0216】有機固体分散染料の分散物の調製

下記ExF-3を以下の方法で分散した。即ち、メタノールを30%含む染料のウェットケーキ1430gに水及びBASF社製Pluronic F88（エチレンオキシド-プロピレンオキシド ブロック共重合体）200gを加えて攪拌し、染料濃度6%のスラリーとした。次に、アイメックス（株）製ウルトラビスコミル（UVM-2）に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700ml充

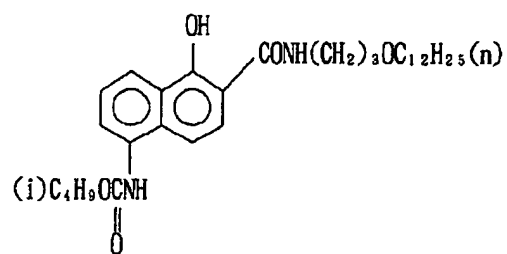
填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.5l/minで8時間粉碎した。ビーズを濾過して除き、水を加えて染料濃度3%に希釈した後、安定化のために90℃で10時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は0.60μmであり、粒径の分布の広さ（粒径標準偏差×100/平均粒径）は18%であった。

【0217】同様にして、ExF-4、ExF-5、ExF-6の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ0.45μm、0.54μm、0.52μmであった。ExF-2は特開平3-182743号の実施例に記載のpHシフトによる微小析出分散方法により分散した。染料微粒子の平均粒径は0.05μmであった。

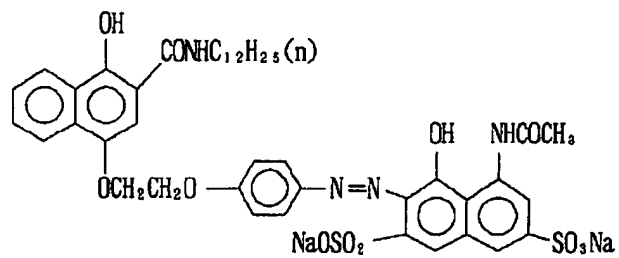
#### 【0218】

#### 【化91】

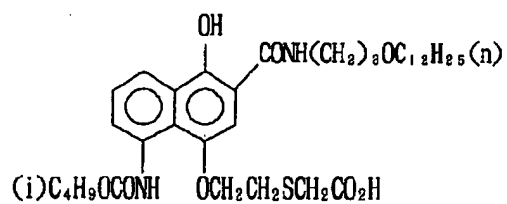
E x C - 1



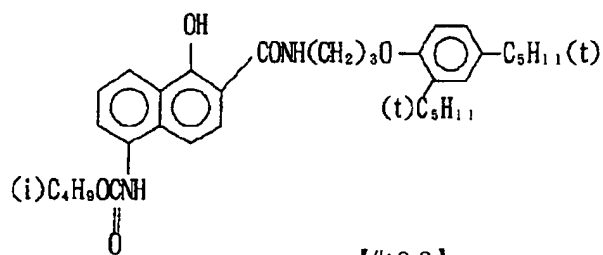
E x C - 2



E x C - 3



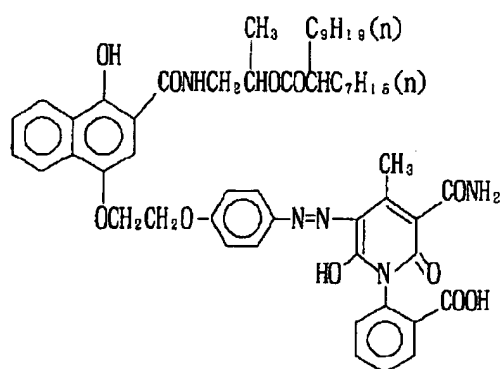
E x C - 4



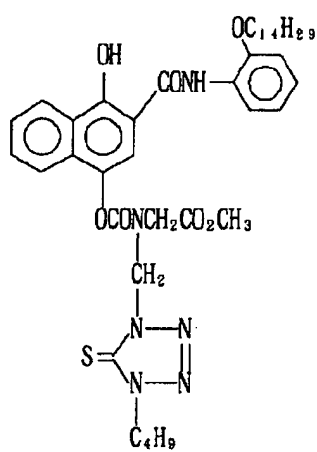
【 0 2 1 9 】

【 化 9 2 】

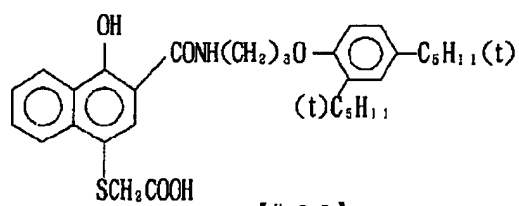
Ex C-5



Ex C-6



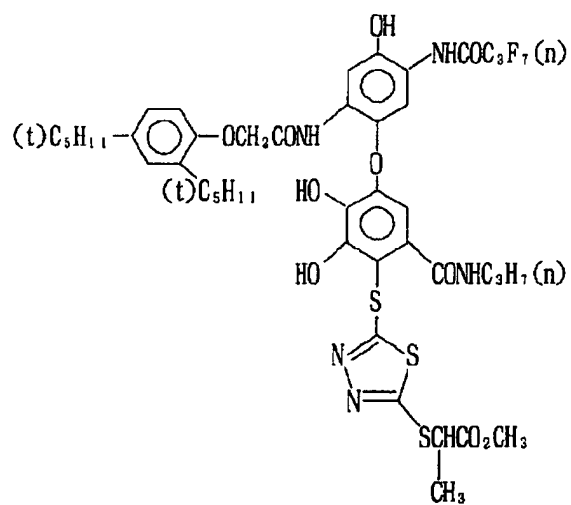
Ex C-7



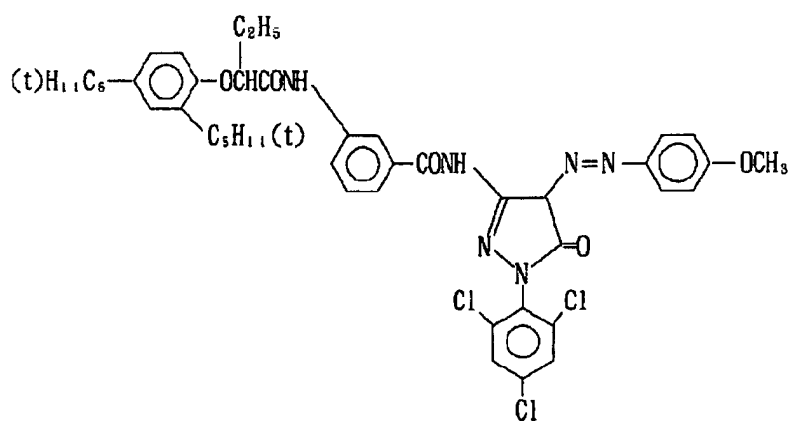
【0220】

【493】

Ex C-8



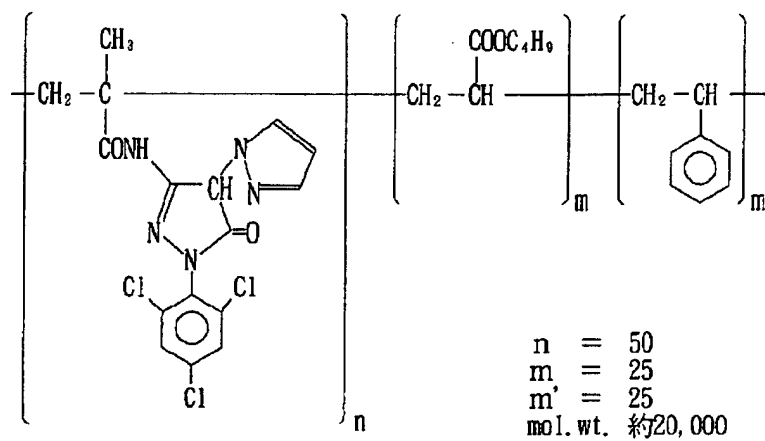
Ex M-1



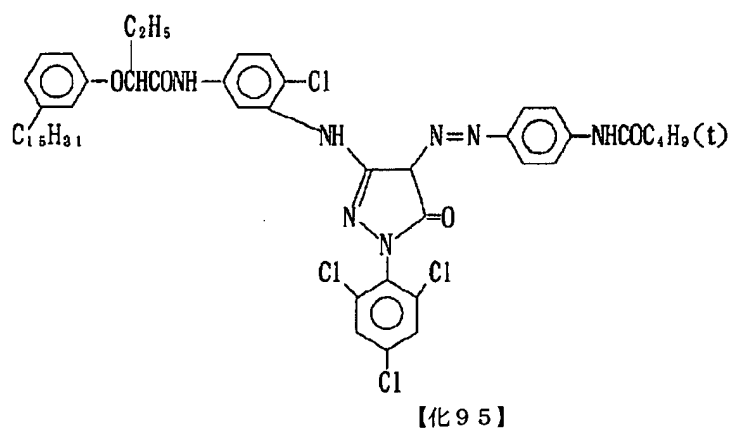
【0221】

【化94】

ExM-2

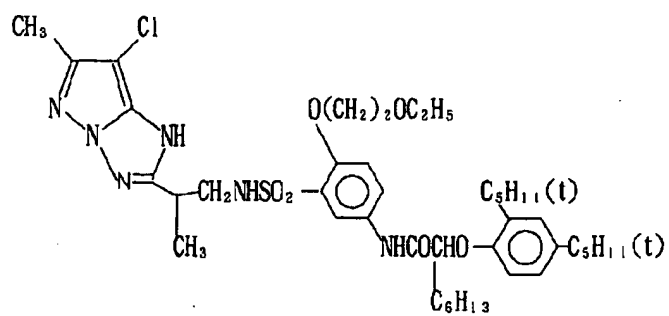


ExM-3

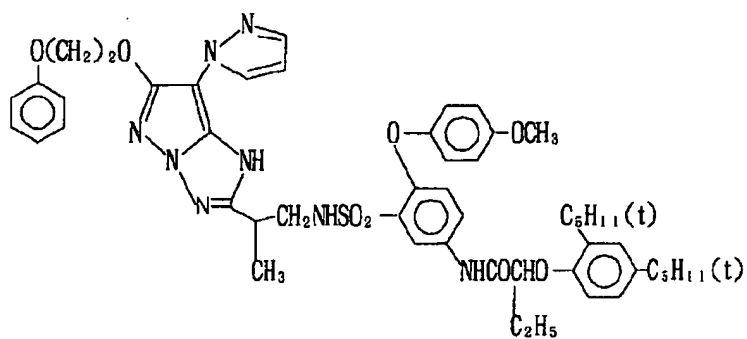


【0222】

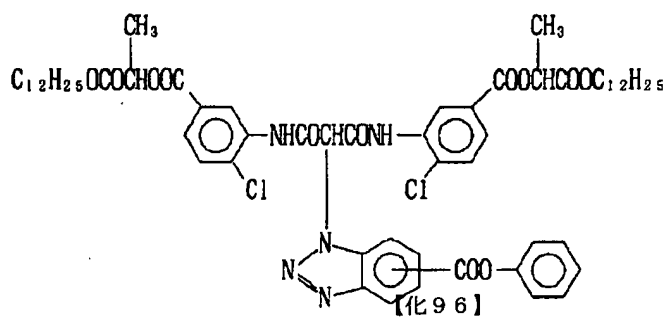
ExM-4



ExM-5

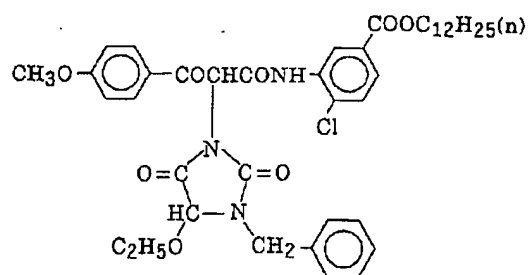


ExY-1

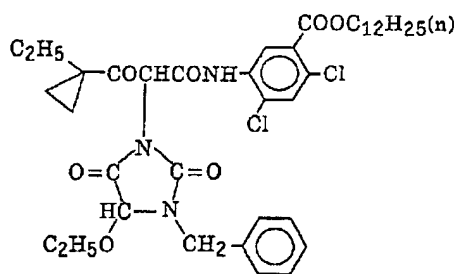


[0223]

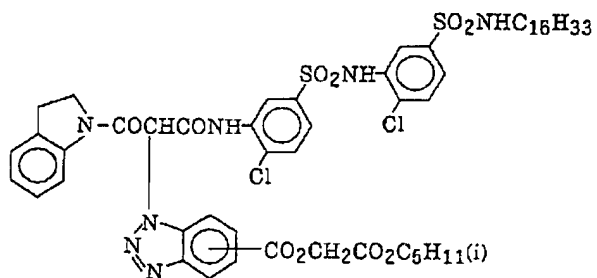
ExY-2



ExY-3



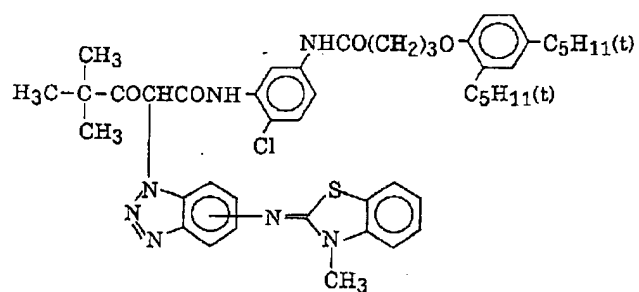
ExY-4



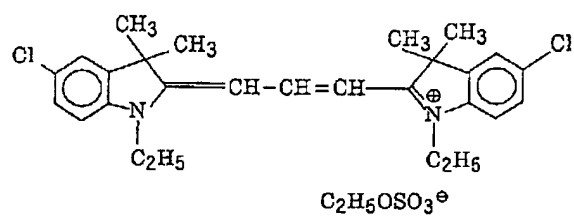
【0224】

【化97】

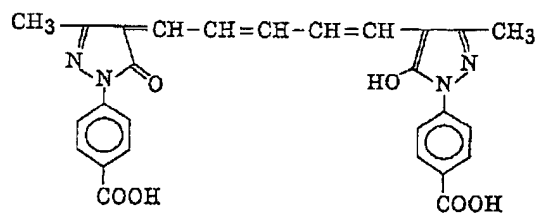
ExY-5



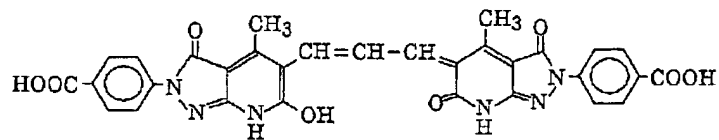
ExF-1



ExF-2



ExF-3

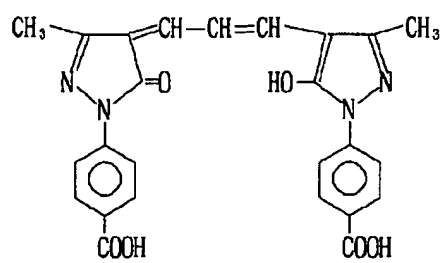


【0225】

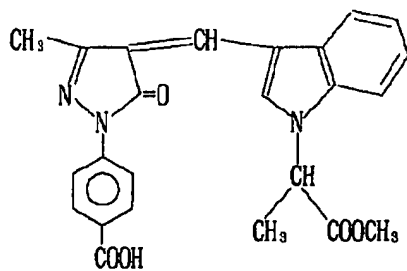
【化98】



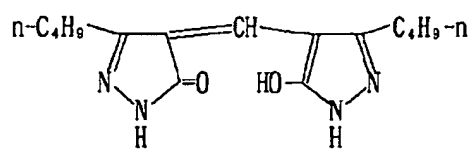
Ex F - 4



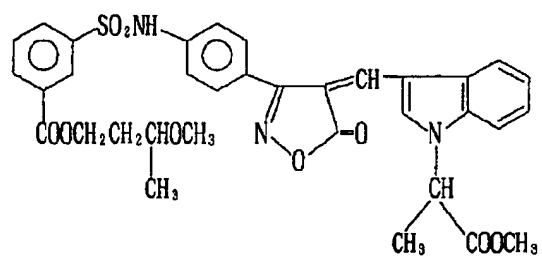
Ex F - 5



Ex F - 6



Ex F - 7



【0226】

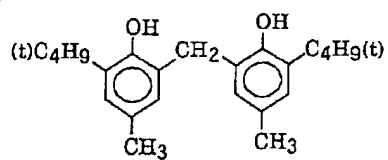
【化99】

Cpd-1 (本発明の化合物(20))

【0227】

【化100】

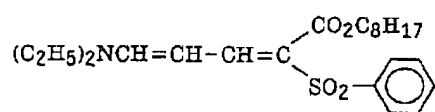
Cpd-2



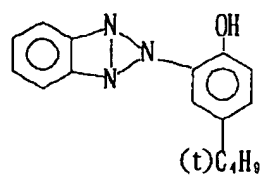
Cpd-3 (本発明の化合物(2))

Cpd-4 (本発明の化合物(16))

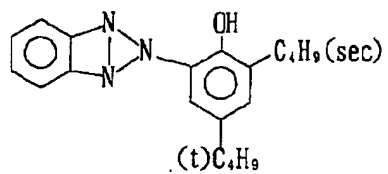
UV-1



UV-2

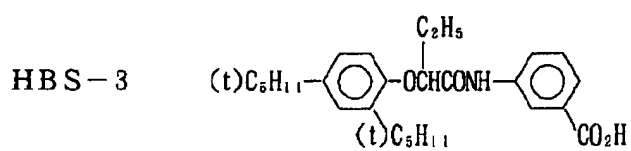


UV-3



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート

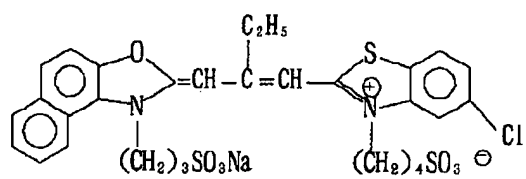


HBS-4 トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート

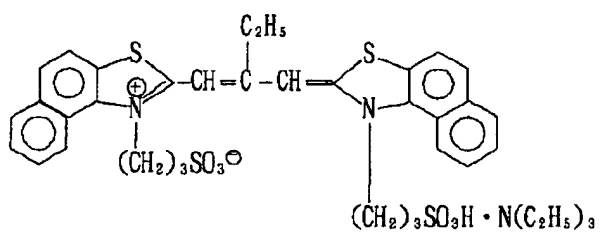
【0228】

【化101】

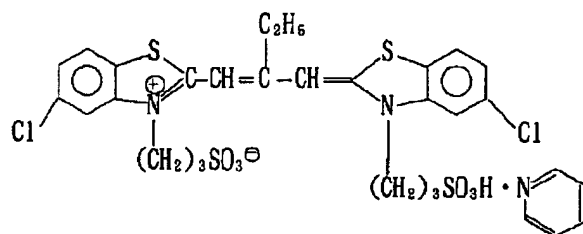
Ex S-1



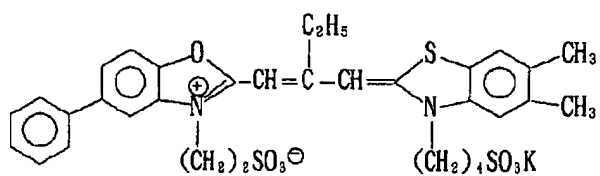
Ex S-2



Ex S-3



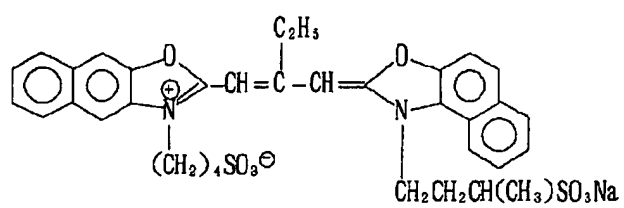
Ex S-4



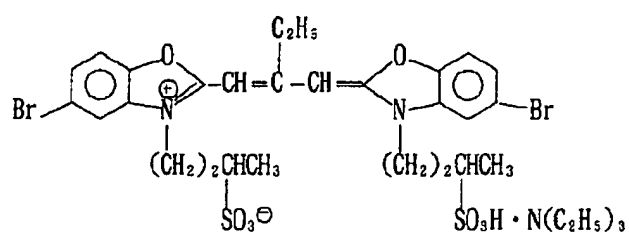
【0229】

【化102】

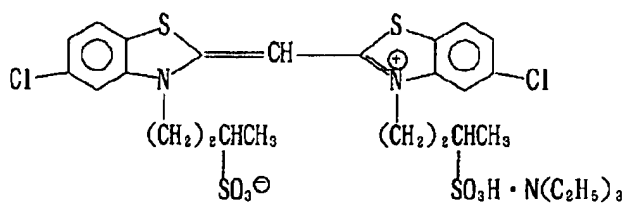
Ex S - 5



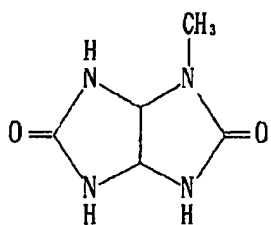
Ex S - 6



Ex S - 7



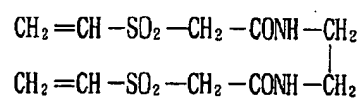
S - 1



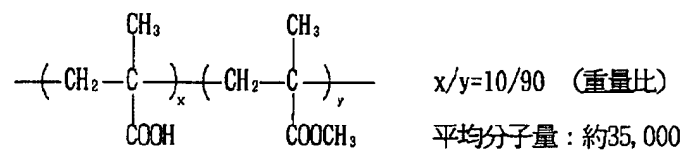
【0230】

【化103】

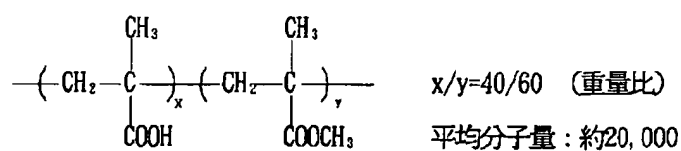
H-1



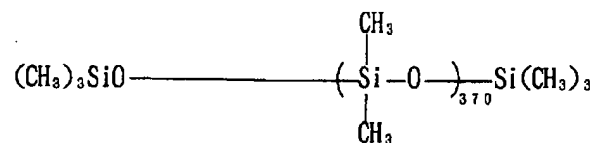
B-1



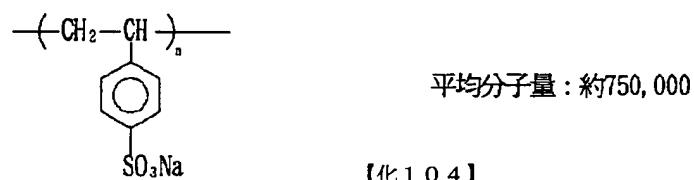
B-2



B-3

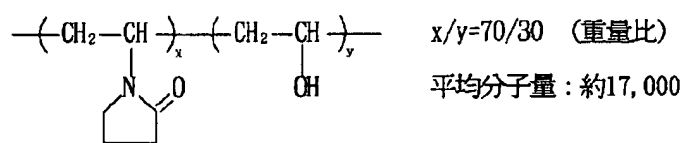


B-4



【0231】

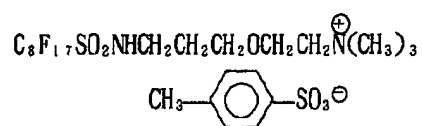
B-5



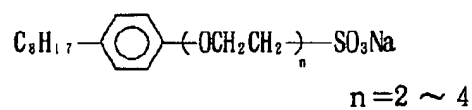
B-6



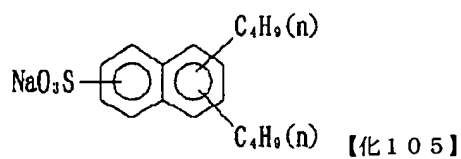
W-1



W-2

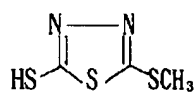


W-3

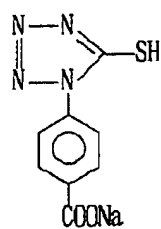


【0232】

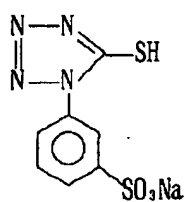
F-1



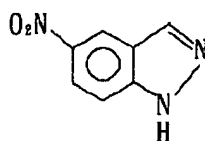
F-2



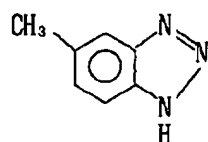
F-3



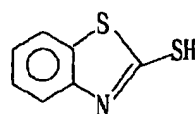
F-4



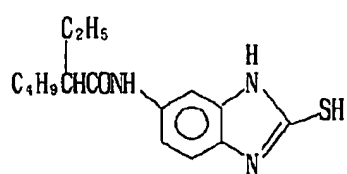
F-5



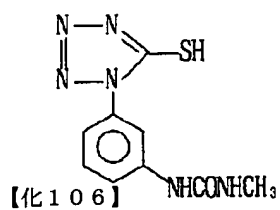
F-6



F-7



F-8

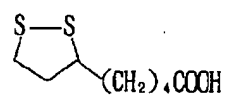


【0233】

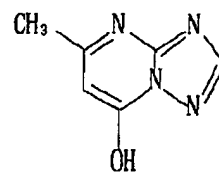
【化106】



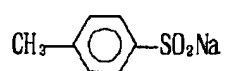
F-9



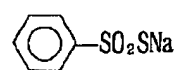
F-12



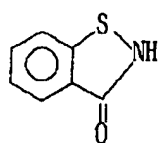
F-13



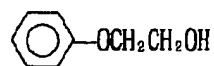
F-14



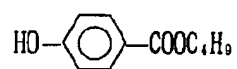
F-15



F-16



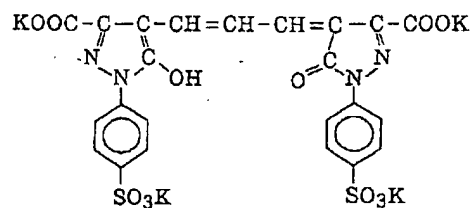
F-17



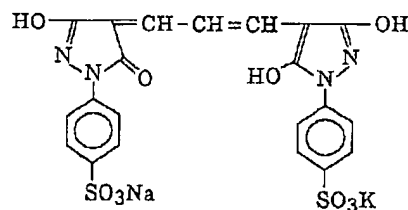
【0234】

【化107】

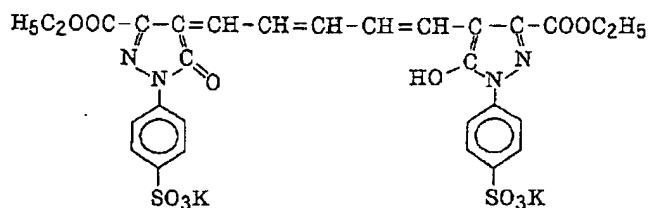
F-18



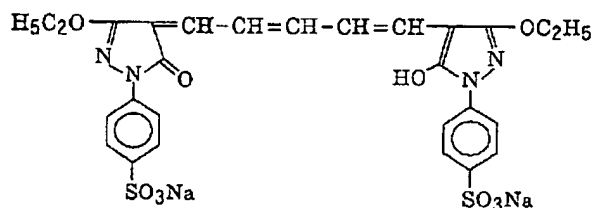
F-19



F-20



F-21



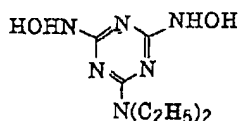
【0235】次に、試料102は、第6層（中間層）および第9層（高感度緑感乳剤層）に下記比較化合物（1）を、第6層には37.5mg/m<sup>2</sup>、第9層には10.0mg/m<sup>2</sup>の塗布量になるよう添加して作製した。試料103以降は、試料102に使用した比較化合物（1）を比較化合物（2）に等モル量置き換えて作製した。試料104は、試料102に使用した比較化合物（1）を下記表2に示すように本発明の一般式（A-I）～（A-III）で表される化合物に等モル量置き換え

試料113までを作製し、試料114以降は、さらに、第6層の本発明の化合物（20）および第9層の本発明の化合物（2）を他の本発明の一般式〔S-I〕または〔S-II〕で示される化合物にそれぞれ等モル量置き換えて試料128までを作製した。試料102および103に使用した比較化合物（1）、比較化合物（2）を下記に示す。

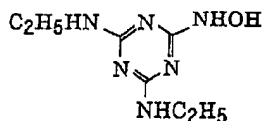
【0236】

【化108】

比較化合物(1) (特開昭59-97134号公報に記載の化合物例(d))



比較化合物(2) (特開昭59-162546号公報に記載の化合物例(1))



【0237】 以上のように作製した感光材料を24mm幅、160cmに裁断し、さらに感光材料の長さ方向の片側幅方向から0.7mmの所に2mm四方のパフォーレーションを5.8mm間隔で2つ設ける。この2つのセットを32mm間隔で設けたものを作成し、US 5,296,887のFIG. 1~FIG. 7に説明されているプラスチック型のフィルムカートリッジに収納した。この試料に磁気記録層の塗布面側からヘッドギャップ5 $\mu$ m、ターン数2,000の入出力可能なヘッドを用いて、感光材料の上記パフォーレーションの間に1,000/sの送り速度でFM信号を記録した。

【0238】 これらの感光材料は、35℃、相対湿度60%に3日間保存した後、カートリッジからフィルム試料を取り出し、以下の性能について調べた。

#### (1) 混色防止能

フィルム試料を必要な長さに裁断し、センチメートル用ウェッジの前面に赤色(R)フィルターを付して露光を与え、下記に示すカラー現像処理を施し、得られた現像済み試料のG濃度およびB濃度について測定し、その特性曲線から2.5のR濃度を与える露光量の点におけるG濃度をそれぞれの試料について読みとった。これを $R_G$ とする。この $R_G$ について試料101の $R_G$ の値を基準にとって各試料の $R_G$ 値との差( $\Delta R_G$ )を求めた。この $R_G$ の値はシアン色像中のマゼンタ濃度であって、マゼンタ濃度が低い程、シアン色像の色純度が高く、色再

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	38.0℃	20ミリリットル	17リットル
漂 白	50秒	38.0℃	5ミリリットル	5リットル
定 着(1)	50秒	38.0℃	—	5リットル
定 着(2)	50秒	38.0℃	8ミリリットル	5リットル
水 洗	30秒	38.0℃	17ミリリットル	3.5リットル
安 定(1)	20秒	38.0℃	—	3リットル
安 定(2)	20秒	38.0℃	15ミリリットル	3リットル
乾 燥	1分30秒	60℃		

\*補充量は感光材料35mm巾1.1m当たり(24Ex. 1本相当)

安定液は(2)から(1)への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着(2)へ導入した。ま

現上好ましいことを示す。また、 $\Delta R_G$ が大きい程比較試料101に比べマゼンタ濃度が小さいことを表わし、混色が防止され、シアン色像の色純度が高く、色再現性に優れていることを示す。

#### 【0239】 (2) 色汚染防止能

未露光の試料をそのまま下記のカラー現像処理を行い、試料のG濃度を測定した後、これらの試料を40℃、相対湿度70%に60日間保存し、再度G濃度について測定した。これらについて、それぞれのG濃度の最小濃度値を読みとり、同一試料間のカラー現像処理直後の最小濃度値と40℃、相対湿度70%に保存後の最小濃度値との差( $\Delta G_{min}$ )を求めた。この $\Delta G_{min}$ 値が小さい程色汚染が少ないことを表わし、カラー現像処理後の保存性に優れ、色再現性に有利であることを示す。上記

(1) および(2)のカラー現像処理を次に示す。

【0240】 処理は富士写真フィルム社製自動現像機FP-360Bを用いて、初めに試料101を35mm巾に裁断しカメラで撮影したものを1日1m<sup>2</sup>ずつ15日間にわたり下記の処理(ランニング処理)を行ってから実施した。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出するように改造を行なった。このFP-360Bは発明協会公開技報94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。処理工程及び処理液組成を以下に示す。

#### 【0241】

た、定着液も(2)から(1)へ向流配管で接続されている。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の

定着工程への持ち込み量及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料35mm巾1.1m当たりそれぞれ 2.5リットル、2.0リットル、2.0リットルであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程

(発色現像液)

	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0	2.0
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	2.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	37.5	39.0
臭化カリウム	1.4	0.4
沃化カリウム	1.3 mg	—
ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナートエチル)		
ヒドロキシルアミン	2.0	2.0
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4- [N-エチル-N- (β-ヒドロキシエチル) アミノ] アニリン硫酸塩	4.5	6.4
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18

#### 【0243】

(漂白液)

	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム-水塩	118	180
臭化アンモニウム	80	115
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	40	60
マレイン酸	33	50
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH [アンモニア水で調製]	4.4	4.0

#### 【0244】

(定着液)

	タンク液 (g)	補充液 (g)
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
メタンチオスルホン酸アンモニウム	4	12
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/リットル)	280 ミリリットル	840 ミリリットル
イミダゾール	7	20
エチレンジアミン四酢酸	15	45
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH [アンモニア水、酢酸で調製]	7.4	7.45

【0245】 (水洗水) 水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120 B) と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下に

の処理時間に包含される。上記処理機の開口面積は発色現像液で100cm<sup>2</sup>、漂白液で120cm<sup>2</sup>、その他の処理液は約100cm<sup>2</sup>であった。

【0242】以下に処理液の組成を示す。

処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/リットルと硫酸ナトリウム150mg/リットルを添加した。この液のpHは6.5～7.5の範囲にあった。

#### 【0246】

(安定液) タンク液、補充液共通

(単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度10)	0.2
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05

1, 2, 4-トリアゾール 1.3  
 1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)  
 ピペラジン 0.75  
 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン 0.10  
 水を加えて 1.0 リットル  
 pH 8.5

【0247】上記(1)および(2)の結果は、まとめて表2に示す。

【0248】  
 【表2】

表 2

試 料	第6層(中間層)		第9層(高感度緑感乳剤層)		混色防止能 ( $\Delta R_G$ )	色汚染防止能 ( $\Delta G_{min}$ )
	(A-I)~(A-III) の化合物	現像主薬酸 化体のスカ ベンジャー	(A-I)~(A-III) の化合物	現像主薬酸 化体のスカ ベンジャー		
101(比較例)	—		—		0.00 (基準)	0.04
102( " )	比較化合物(1)		比較化合物(1)		0.01	0.04
103( " )	比較化合物(2)		比較化合物(2)		0.01	0.04
104(本発明)	A-2	(20)	A-2	(2)	0.05	0.01
105( " )	A-4		A-4		0.05	0.01
106( " )	A-8		A-8		0.05	0.01
107( " )	A-9		A-9		0.05	0.01
108( " )	A-13		A-13		0.05	0.01
109( " )	A-14		A-14		0.05	0.01
110( " )	A-15		A-15		0.06	0.00
111( " )	A-50		A-50		0.06	0.00
112( " )	A-20		A-20		0.04	0.02
113( " )	A-19		A-19		0.04	0.02
114(本発明)	A-50	(3)	A-17	(3)	0.06	0.00
115( " )		(16)		(7)	0.05	0.00
116( " )		(20)		(17)	0.06	0.00
117( " )		(39)		(24)	0.04	0.01
118( " )		(47)		(95)	0.05	0.00
119( " )		(55)		(97)	0.06	0.00
120( " )		(Q-19)		(Q-19)	0.06	0.00
121( " )		(Q-36)		(Q-16)	0.05	0.00
122( " )		(Q-26)		(Q-42)	0.06	0.01
123( " )		(Q-20)		(Q-11)	0.08	0.01
124(本発明)	A-55	(4)	A-16	(Q-12)	0.05	0.00
125( " )	A-49	(21)	A-18	(Q-19)	0.08	0.00
126( " )	A-18	(Q-1)	A-55	(3)	0.05	0.00
127( " )	A-54	(Q-8)	A-15	(7)	0.05	0.00
128( " )	A-18/A-55 =1/1(モル比)	(20)/(Q-19) =1/1 (モル比)	A-17/A-19 =1/1(モル比)	(2)/(Q-19) =1/1 (モル比)	0.06	0.00

【0249】上記表2から、本発明の一般式(A-I)~(A-III)で表される化合物と一般式[S-I]もしくは[S-II]で示される化合物を、感色性の異なる第5層と第7層の間の第6層(中間層)に、そして、第5層(高感度赤感乳剤層)に併用した本発明の試料104~128は、シアン色像中のマゼンタ濃度が低く、明らかに混色防止能を有し、シアン色像の色純度が高く色再

現性に優れていること、また、未発色部分の色汚染も小さく同じ様に色再現性に有利であることがわかる。この色汚染は使用する本発明の一般式[S-I]および[S-II]で示される化合物が、化学変化や分解などにより生成した化合物が着色していることやカラー現像処理後に感材に残留する処理剤、特に、残留する現像主薬によって色汚染を生じるものと考えられるが、本発明の一般

式(A-I)～(A-III)で表される化合物を併用することにより、驚くべきことに、この色汚染を防止できることが明らかになった。

#### 【0250】実施例2

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、実施例1の第10層(イエローフィルター層)を表3に示すように、比較化合物、本発明の一般式(A-I)～(A-III)で表される化合物および本発明の〔S-I〕、〔S-II〕で示される化合物を添加もしくは変更して試料を作製した。このときの試料202の第10層に使用した比較化合物(1)の塗布量は40.0mg/m<sup>2</sup>であり、化合物の変更による塗布量は実施例1と同様等

モル量置き換えでそれぞれ作製した。

【0251】作製した試料201～228は、実施例1に準じて性能を評価した。ただし、(1)の混色防止能はGフィルターを付した露光によって得られたマゼンタ色像中のイエロー濃度について、マゼンタ濃度2.5を与える露光量の点のイエロー濃度を求めて、同様の方法によって $\Delta G_B$ として算出した。色汚染防止能は同じく未露光試料の現像処理後のG濃度の変化を調べた。保存経時条件は実施例1に同じである。結果を表3に示す。

#### 【0252】

【表3】

表 3

試 料	第6層 第9層	第10層(イエローフィルター層)		混色 防止能 ( $\Delta G_B$ )	色汚染 防止能 ( $\Delta G_{min}$ )
		(A-I)～(A-III)の 化合物	現像主薬酸 化体のスカ ベンジャー		
201(比較例)	実施例1下 2桁の番号 が本実施例 の下2桁の 番号に対応 する。	—	(20)	0.00 (基準)	0.04
202( " )		比較化合物(1)		0.01	0.04
203( " )		比較化合物(2)		0.01	0.04
204(本発明)		A-2		0.06	0.01
205( " )		A-4		0.06	0.01
206( " )		A-8		0.06	0.01
207( " )		A-9		0.06	0.01
208( " )		A-11		0.06	0.01
209( " )		A-15		0.07	0.00
210( " )		A-50		0.07	0.00
211( " )		A-55		0.07	0.00
212( " )		A-10		0.05	0.02
213( " )		A-28		0.05	0.02
214(本発明)		A-55	(7)	0.07	0.00
215( " )			(18)	0.06	0.00
216( " )			(19)	0.08	0.00
217( " )			(34)	0.08	0.00
218( " )			(71)	0.08	0.00
219( " )			(91)	0.06	0.01
220( " )			(Q-14)	0.07	0.00
221( " )			(Q-17)	0.07	0.00
222( " )		A-17 A-18 A-49 A-50 A-17/A-55 =1/1(モル比)	(Q-20)	0.07	0.00
223( " )			(Q-27)	0.07	0.00
224(本発明)			(16)	0.07	0.00
225( " )			(21)	0.08	0.00
226( " )			(Q-21)	0.07	0.00
227( " )			(Q-29)	0.07	0.00
228( " )			(20)/(Q-15) =1/1(モル比)	0.08	0.00

【0253】上記表3から、実施例1と同じく本発明の一般式(A-I)～(A-III)で表される化合物と一般式〔S-I〕もしくは〔S-II〕で示される化合物を第10層(イエローフィルター層)に使用することにより、本発明の試料204～228は、マゼンタ色像中のイエロー濃度が低く、混色防止能を示し、マゼンタ色像

の色純度を高くして色再現性を良化することが明らかである。また、未発色部分の長期保存時の色汚染もG濃度で調べた時に濃度増加が殆どなく、良好な色汚染防止能を示すこともわかる。

#### 【0254】

【発明の効果】本発明によれば、現像主薬酸化体をスカ

ベンジし得る化合物もしくはその前駆体の現像主薬酸化  
体との反応活性を高め、混色防止能が改良され、かつ、

色汚染防止能が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光  
材料を提供する。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
// C 0 7 D 213/76			C 0 7 D 213/76	
263/38			263/38	
403/06	2 0 7		403/06	2 0 7
	2 0 9			2 0 9
413/06	2 0 9		413/06	2 0 9
417/06	2 6 3		417/06	2 6 3
417/12	2 4 9		417/12	2 4 9
473/04			473/04	
487/04	1 3 3		487/04	1 3 3
	1 3 9			1 3 9
	1 4 1			1 4 1